ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

ÉTUDE CHIMIQUE
DE L'IODE

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le Juillet 1872

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

Henri-Louis RABOURDIN

Né à Rambouillet (Seine-et-Oise)

INTERNE LAURÉAT DES HOPITAUX DE PARIS
(Accessit 1868 — Médaille d'argent 1869 — Médaille d'or 1870)

LAURÉAT DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS
(Accessit 1868 — 2me Prix 1869)

MÉDAILLÉ DE L'ASSISTANCE PUBLIQUE (1872)

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION POUR LES SCIENCES PHARMACEUTIQUES
ET DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS



PARIS
TYPOGRAPHIE CH. MARÉCHAL
16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES

1872

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

ÉTUDE CHIMIQUE

DE L'IODE

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le Juillet 1872

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

Henri-Louis RABOURDIN

Né à Rambouillet (Seine-et-Oise)

INTERNE LAURÉAT DES HOPITAUX DE PARIS
(Accessit 1868 — Médaille d'argent 1869 — Médaille d'or 1870)

LAURÉAT DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS
(Accessit 1868 — 2me Prix 1869)

MÉDAILLÉ DE L'ASSISTANCE PUBLIQUE (1872)

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION POUR LES SCIENCES PHARMACEUTIQUES
ET DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS



PARIS

TYPOGRAPHIE CH. MARÉCHAL
16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES

1872

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

ADMINISTRATEURS.

MM. BUSSY, directeur.
MILNE-EDWARDS, professeur titulaire.
BUIGNET, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M CAVENTOU.

PROFESSEURS.

MM. BUSSY...........	Chimie inorganique.
BERTHELOT......	Chimie organique.
BAUDRIMONT.....	Pharmacie chimique.
CHEVALLIER......	id. galénique.
CHATIN...........	Botanique.
MILNE-EDWARDS.	Zoologie.
BOUIS.............	Toxicologie.
BUIGNET.........	Physique.
PLANCHON........	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. REGNAULD.
BAILLON.

AGRÉGÉS.

MM. BOURGOIN.
JUNGFLEISCH.
LE ROUX.

MM. MARCHAND.
L. SOUBEIRAN.
RICHE.

NOTA. — L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les Candidats.

A LA MÉMOIRE DE M. DUMONT

Docteur en droit, ancien Juge d'instruction.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE.

A MA MÈRE, A MON FRÈRE.

A M. BERTHELOT

Professeur de Chimie organique au Collége de France et à l'École de Pharmacie.
Membre de l'Académie de Médecine.

Hommage respectueux de son élève.

A M. LE Dr BOURGOIN

Pharmacien en chef de l'Hôpital des Enfants-Malades,
Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie.

A M. LE Dr GIRALDÈS

Chirurgien de l'Hopital des Enfants-Malades, Professeur agrégé à la faculté de Médecine,
Membre de l'Académie de Médecine.

A MES COLLÈGUES DE L'HOPITAL DES ENFANTS-MALADES.
(1867—1872)

PRÉPARATIONS

GALÉNIQUES.	CHIMIQUES.
I. Extrait d'opium.	I. Teinture d'iode.
II. Teinture d'extrait d'opium.	II. Iodure de potassium.
III. Sirop d'opium.	III. Iodure de plomb.
IV. Laudanum de Sydenham.	IV. Protoiodure de mercure.
V. Morphine.	V. Biiodure de mercure.

INTRODUCTION



La découverte de l'iode remonte à plus de soixante années, et cependant l'étude de ce métalloïde et de ses combinaisons n'a pas cessé d'être l'objet des recherches des chimistes; chaque jour encore de nouvelles applications en sont faites à la chimie, à la médecine, aux arts, à l'industrie. Depuis une vingtaine d'années surtout, de nombreux mémoires ont été publiés relativement à sa présence dans presque tous les corps de la nature, question bien agitée, mais qui paraît aujourd'hui définitivement résolue par l'affirmative. L'industrie des varechs et l'extraction de l'iode ont subi depuis quelques années des modifications assez importantes : il m'a semblé utile de faire connaître ces nouveaux procédés industriels, d'autant plus que les ouvrages classiques ne donnent que fort peu de détails sur ce sujet. L'action de l'iode sur les composés organiques, bien différente de celle du chlore et du brôme, ainsi que la formation des dérivés iodés ont été indiquées dans les publications des journaux scientifiques, sans que personne, du moins à ma connaissance, ait jamais cherché à grouper tous ces faits dans un travail d'ensemble, travail qui m'a paru présenter un certain intérêt et en même temps quelque utilité.

Telles sont les raisons qui m'ont déterminé à entreprendre une monographie sur cet intéressant métalloïde.

Afin d'apporter plus d'ordre dans l'exposé des faits, j'ai divisé mon travail en cinq parties.

Le premier chapitre comprend l'étude historique de la découverte de l'iode, de son introduction en chimie, et dans la matière médicale.

Dans le second, j'ai cité tous les faits qui permettent d'affirmer son existence dans une foule de produits naturels, dans les eaux courantes, les eaux de pluie, etc., ainsi que les conclusions importantes qui en ont été tirées au point de vue de l'hygiène. Dans cette même partie, je me suis occupé de l'industrie des varechs, des différents modes d'extraction de l'iode, soit des eaux mères des varechs, soit du nitrate de soude du Pérou.

Le troisième est consacré à l'étude des propriétés physiques et chimiques de l'iode ainsi qu'à ses combinaisons minérales. Afin d'expliquer le rôle un peu spécial de ce corps, j'ai cru indispensable de donner quelques notions de thermochimie que j'ai puisées dans les beaux mémoires de M. Berthelot.

Le quatrième chapitre comprend deux parties : dans la première, j'ai traité l'action de l'iode sur les différents composés organiques, action toute particulière et qui offre peu d'analogie parmi les autres corps de la chimie; dans la seconde, j'ai exposé les méthodes générales de formation des dérivés iodés, composés des plus importants à cause du rôle qu'ils jouent dans la synthèse,

Enfin, dans le cinquième, j'ai donné les caractères de l'iode et de ses sels, les moyens de déterminer sa présence et les principaux procédés de dosage par les méthodes volumétriques.

ÉTUDE CHIMIQUE

DE L'IODE

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

Vers le milieu de l'année 1811, un habile manufacturier de Paris, Courtois, traitait les sels extraits des cendres des varechs, afin d'appliquer à la fabrication du salpêtre les composés qui fournissent de la potasse (chlorure de potassium, sulfate de potasse), et de livrer le sel marin au commerce. Essayant alors de décomposer les eaux-mères par l'acide sulfurique (1), il remarqua la précipitation d'une poudre noire brillante qui attaquait le fond des bassines et qui, sous l'influence de la chaleur, répandait des vapeurs violettes magnifiques. Ces vapeurs, recueillies dans une allonge et un récipient, se condensèrent sous la forme de lames cristallines très-brillantes et d'un éclat égal à celui du sulfure de plomb cristallisé. Courtois entreprit aussitôt quelques expériences sur cette nouvelle substance; il reconnut qu'elle donne avec le phosphore un composé rouge assez stable, avec l'ammoniaque une poudre noire, terne, floconneuse, très-fulminante et presque intactile lorsqu'elle est sèche. Mais de nombreuses occupations ne lui per-

(1) Annales de chimie (1813), t. 88, p. 304.

mettant pas de donner suite à ses expériences, il fit part de sa découverte à Clément et à Desormes en les engageant à poursuivre les recherches qu'il avait commencées

La nouvelle substance fut peu à près nommée *iode* par Gay-Lussac à cause de la belle couleur violette de ses vapeurs (*ιώδης, violet*).

Cette découverte fut annoncée par Clément, le 29 novembre 1813, à la séance de la première classe de l'Institut. Dans la même note, Clément donne quelques-unes des propriétés de l'iode. Il annonce que la chaleur rouge ne change nullement sa nature, même en présence de l'oxygène. Mais l'hydrogène opère un changement complet dans les apparences de ce corps : sous l'influence de la chaleur, en présence de l'hydrogène, la couleur violette de la vapeur disparaît, et on recueille un gaz incolore, qui se dissout dans l'eau en lui communiquant des propriétés acides. Clément parle ensuite de l'action de l'iode sur le phosphore, le soufre, les métaux, les oxydes alcalins. Il étudia donc quelques propriétés de l'iode, mais sans se douter qu'il était en présence d'un corps simple.

Le 6 décembre 1813, Gay-Lussac communique à l'Institut les principaux résultats des recherches qu'il a entreprises d'après l'invitation de Clément, son ami. Il confirme les expériences de ce dernier et insiste sur la combinaison de l'iode avec le phosphore sec, « combinaison analogue à celle de l'acide muriatique oxygéné (*chlore*) avec le phosphore ». Il montre que la formation du gaz acide n'a lieu qu'au contact de l'eau, et propose de préparer l'acide iodhydrique en distillant, en présence de l'eau, le produit qui résulte de l'action de l'iode sur le phosphore. Après avoir donné les propriétés et les caractères de cet acide gazeux et de sa dissolution, Gay-Lussac étudie l'action de l'iode sur l'hydrogène sulfuré et sur l'acide sulfureux. Le premier décolore l'iode en le faisant passer à l'état d'acide avec dépôt de soufre : l'acide sulfureux humide convertit l'iode en acide en passant lui-même à l'état d'acide sulfurique. Il en conclut que dans les sels de varechs, où il y a beaucoup de sulfites sulfurés, l'iode est à l'état d'acide et ne peut

se manifester dans les eaux-mères que lorsque les sulfites sont détruits (1).

En terminant son rapport, Gay-Lussac compare l'iode à l'acide muriatique oxygéné (*chlore*), et le nouvel acide à l'acide muriatique. Il fait remarquer que l'hydrogène est constamment nécessaire pour faire passer ce corps à l'état d'acide ; enfin il conclut que l'iode est une substance simple analogue au chlore, et il propose pour le nouvel acide le nom d'acide hydriodique. « Tous ces faits, dit Gay-Lussac, « peuvent s'expliquer en supposant que l'iode est un élément et qu'il « forme un acide en se combinant à l'hydrogène, ou bien que ce dernier « acide est un composé d'eau et d'une base inconnue, et que l'iode « est cette base unie à l'oxygène. La première hypothèse nous paraît « plus probable que l'autre, et elle sert en même temps à donner plus « de vraisemblance à celle dans laquelle on considère l'acide muriatique « oxygéné (*chlore*) comme un corps simple. En l'adoptant, le nom qui « conviendrait au nouvel acide serait celui d'*acide hydriodique* » (2). C'est donc à Gay-Lussac que revient l'honneur d'avoir reconnu l'iode comme un corps simple et de l'avoir rapproché du chlore.

Quelques jours après, le 20 décembre 1813, Gay-Lussac annonce la découverte d'une combinaison d'iode et d'oxygène, et propose de l'appeler *acide iodique*. « J'ai formé, dit Gay-Lussac, comme l'a fait « M. Davy, un sel détonant, en dissolvant l'iode dans une solution de « potasse ; il se précipite une poudre blanche, soluble dans l'eau, fusant « sur les charbons, détonant mais faiblement par le choc avec le « soufre et le charbon, donnant une grande quantité de gaz oxygène à « un degré de chaleur semblable à celui qui décompose le muriate « suroxygéné de potasse (*chlorate de potasse*). La liqueur surnageant « ce sel contient de l'hydriodate de potasse ; de sorte que la théorie des « sels fuminants que forme l'iode est entièrement analogue à celle des « muriates suroxygénés » (3). Le savant chimiste indique en même

(1) Annales de chimie, t. 88, p. 317.

(2) Même recueil, p. 318.

(3) Même recueil, p. 320.

temps la préparation de l'acide iodique, en décomposant l'iodate de baryte par l'acide sulfurique; puis il donne les caractères de cet acide, sa réduction par l'acide sulfureux avec précipitation d'iode en grande quantité; enfin il propose de l'appeler acide iodique, « acide qui paraît avoir des affinités très-fortes, puisque l'acide sulfurique le déplace difficilement. »

Peu de jours avant cette communication, dans une lettre adressée au chevalier Cuvier (1), sir Humphry Davy résumait quelques propriétés de l'iode comme résultats généraux de ses recherches. Il annonçait qu'en agissant sur les alcalis fixes, *l'iodine* forme un *composé ternaire* peu soluble, qui se précipite en cristaux, et en même temps un *composé binaire du métal de l'alcali* et de la *substance* qui reste dissous. Ces composés ternaires chauffés donnent une grande quantité d'oxygène; le résidu est le composé de l'iodine et du métal.

Davy indique bien la formation des iodates, mais il n'isole pas l'acide iodique comme le fait Gay-Lussac. Davy ajoute : « Plusieurs chimistes « s'occupant aujourd'hui de l'iodine, il est probable qu'une partie de « mes conclusions auront été trouvées par eux, et principalement par « M. Gay-Lussac, dont la sagacité et l'habileté doivent nous faire espérer « une histoire complète de cette substance. » Cependant les insinuations des journaux anglais tendant à reporter sur leur compatriote la priorité de ces découvertes, Gay-Lussac crut devoir rétablir les faits dans son grand mémoire sur l'iode, publié l'année suivante.

A peine l'existence de ce corps nouveau était-elle établie, que Colin et Gaultier de Claubry s'empressaient d'étudier son action sur les matières végétales et animales (2). Sur les unes, telles que les acides, les gommes, les sucres, l'iode n'agit qu'à la température à laquelle elles se décomposent; sur les autres, qui contiennent un excès d'hydrogène, substances résineuses et huileuses, l'iode, en présence de l'eau, passe à l'état d'acide hydriodique, même à une température inférieure à 100°. Dans le même travail, ces chimistes faisaient connaître l'action curieuse

---

(1) Lettre datée de Paris (11 décembre 1813) et lue à l'Institut le 13 décembre.

(2) Annales de chimie, t. 90, p. 87.

que l'iode exerce sur l'amidon. La combinaison que forme ces deux corps est d'un bleu plus ou moins foncé, selon la quantité d'iode. Sous l'influence de la chaleur en présence de l'eau, l'iodure bleu se décolore; il passe à la distillation de l'eau renfermant une certaine quantité d'iode, et la liqueur incolore qui contient le composé d'iode et d'amidon, reprend sa couleur bleue par l'addition d'un acide ou du chlore. Ils attribuaient ce phénomène à la formation d'un sous-iodure d'amidon incolore.

En même temps, divers chimistes : Colin, Vauquelin, décrivaient certaines combinaisons de l'iode avec les métaux et les oxydes; mais le travail le plus important sur ce sujet fut le mémoire présenté par Gay-Lussac à l'Institut, le 1er août 1814 (1), mémoire si souvent et si justement cité comme un modèle.

Dans ce beau travail devenu classique, l'illustre chimiste résume tout ce qui a été fait sur l'iode et il y joint ses propres expériences. Après avoir étudié les propriétés physiques de l'iode, il décrit avec le plus grand soin ses combinaisons acides, hydrogénée et oxygénée; son action sur les métaux, les oxydes, les acides. Il fait ensuite une longue étude des sels formés par les combinaisons acides de l'iode, iodates, hydriodates et iodures. Pour Gay-Lussac, les hydriotates et les iodures ne sont pas des corps identiques; les premiers, résultant de la combinaison de l'acide hydriodique avec les oxydes, renferment de l'hydrogène et de l'oxygène; mais, si on soumet à l'évaporation leur dissolution aqueuse, l'hydrogène de l'acide et l'oxygène de la base se combinent à l'état d'eau et il reste un iodure (2). Faisant agir l'acide hydriodique sur l'alcool absolu, il obtient un liquide alcoolique parfaitement neutre, incolore et limpide. Cette liqueur, mêlée à l'eau, se trouble et laisse précipiter des globules, qui s'agglomèrent et produisent un liquide transparent beaucoup plus dense. Le corps ainsi formé est *l'éther hydriodique;* c'est le premier composé organique obtenu dans lequel il entre de l'iode. Gay-Lussac a décrit toutes ses propriétés, et sa décom-

(1) Annales de chimie, t. 91, p. 5.
(2) Loco citato, p. 37-40.

position par la chaleur lui a donné de l'acide hydriodique et du gaz carburé inflammable.

En terminant cet important travail, Gay-Lussac revient sur la nature de l'iode, qu'il regarde comme un corps simple, et sur sa ressemblance tantôt avec le soufre, tantôt avec le chlore. Je citerai textuellement les conclusions de ce savant : « Comme eux, en effet, il forme deux acides, « l'un en se combinant avec l'oxygène, l'autre en se combinant avec « l'hydrogène, et l'on aura pu remarquer que les acides formés simul- « tanément par la combinaison du chlore, de l'iode et du soufre avec « les éléments de l'eau, présentent cette propriété remarquable que, « lorsque l'acide formé avec l'oxygène a ses éléments très-condensés, « celui formé avec l'hydrogène a les siens très-faiblement unis. Ainsi, « le soufre enlève l'oxygène à l'iode et l'iode l'enlève au chlore; mais, « à son tour, le chlore enlève l'hydrogène à l'iode, et celui-ci l'enlève « au soufre. . . . .

. . . . . « Les autres rapports qu'a l'iode avec le soufre et le chlore « sont très-nombreux : quelques iodates se rapprochent entièrement « des chlorates ; mais la plupart ont plus d'analogie avec les sulfates. « Les iodures, les sulfures et les chlorures se comportent, en général, « de la même manière avec l'eau, et l'action du soufre, de l'iode et du « chlore sur les oxydes, avec ou sans le concours de l'eau, est entiè- « rement semblable. En un mot, toutes les propriétés de l'iode se « classent parmi celles du soufre et du chlore. » (1)

J'insiste sur le mémoire de Gay-Lussac, car il est un des travaux les plus importants de la chimie de cette époque, et l'histoire de l'iode y est présentée avec la plus grande netteté. C'est bien lui qui a reconnu la véritable nature de ce curieux métalloïde et ses analogies avec le chlore, analogies qui ont été rendues encore plus évidentes lorsque le brôme, découvert en 1826 par M. Balard, est venu s'interposer entre eux.

Les beaux travaux de Humphry Davy sont postérieurs à ceux du chimiste français, et ils sont en quelque sorte la confirmation des idées

(1) Annales de chimie, t. 91, p. 95 et 96.

émises par Gay-Lussac. Dans un mémoire déposé à la bibliothèque britannique (1), Davy expose toutes les combinaisons déjà citées dans le travail de Gay-Lussac, avec les métalloïdes, les métaux, les alcalis, combinaisons qu'il a reproduites et étudiées sur les instigations d'Ampère et de Clément, qui l'avaient prié de soumettre la nouvelle substance à l'action des réactifs chimiques. Voici quelles sont les conclusions du savant anglais : « Il y a toute espèce de raisons de considérer cette « substance comme un corps non décomposé; dans sa pesanteur spéci- « fique, son lustre, sa couleur, le nombre élevé qui représente la quan- « tité dans laquelle elle entre en combinaison, cette substance ressemble « à un métal; mais, dans ses affinités chimiques, elle est plus analogue « à l'oxygène et à la chlorine; elle n'est pas conductrice de l'électricité; « elle possède, ainsi que ces corps, l'énergie électrique négative rela- « tivement aux métaux inflammables et aux substances alcalines. . . . « Mais elle a une énergie positive relativement à la chlorine. . . . .

« Ceci correspond aussi avec l'énergie d'affinité relative de ces deux « substances; la chlorine chasse l'iodine de toutes les combinaisons « que j'ai soumises à l'expérience. . . . .

« La forme solide de ce corps et son grand poids comme élément « spécifique expliquent pourquoi il y a si peu de chaleur et si rarement « de lumière produites dans ses différentes combinaisons . . . .

« Les pouvoirs de saturation et de neutralisation de la nouvelle « substance, paraissent être plus grands que ceux de l'oxygène et « moindres que ceux de la chlorine. »

Telles sont les conclusions de Humphry Davy. Il en fait un corps simple comme Gay-Lussac, et comme lui aussi, il le range entre le chlore et l'oxygène; mais mieux que le chimiste français, il sait préciser son énergie électrique et fait déjà remarquer la faiblesse de son pouvoir thermique, question si importante au point de vue des combinaisons de l'iode, comme nous le verrons plus tard. En terminant son mémoire, Davy annonce comme très-probable la présence de l'iode dans plusieurs

(1) Annales de chimie, t. 92, p. 89.

combinaisons de la nature et « c'est surtout dans les produits des végé-
« taux marins et dans l'eau de la mer qu'on doit le rechercher. »

Aussi, après quelques essais infructueux sur l'eau de la Méditerranée, il publie que cette eau, soumise au courant électrique dans une coupe d'or, lui a donné une petite quantité d'une poudre noire qu'il croit composée d'iode et d'or, mais il n'affirme pas sa présence dans l'eau de la mer.

Vers la même époque, Gaultier de Claubry, dans une thèse présentée devant la faculté des Sciences (janvier 1815) (1), annonce que l'eau de la Manche, prise au Hâvre et à Fécamp, ne contient pas d'iode. C'est lui qui indique l'amidon comme le réactif le plus sensible de ce corps; un peu d'amidon et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré dans une liqueur qui en contient seulement des traces, déterminent sur-le-champ une coloration bleue. C'est à l'aide de ce réactif qu'il reconnaît qu'avant la combustion, l'iode se trouve dans les plantes marines à l'état d'hydriodate de potasse.

André Fyfe répète les expériences de Davy. Il soumet à l'action de la pile l'eau de la mer contenue dans un vase d'argent (2). Le métal est noirci et il obtient un léger dépôt noir, mais il ne peut y découvrir la présence de l'iode. Il a ensuite recours à l'emploi de l'amidon et il trouve seulement l'iode dans les plantes cryptogames qui croissent près de la mer, dans certains fucus et dans les éponges commerciales. André Fyfe affirme que, dans les éponges, l'iode n'est pas au même état de combinaison que dans les plantes; il n'est pas soluble dans l'eau; on ne peut le retrouver que dans les cendres.

Ce ne fut qu'en 1824 que M. Balard indiqua l'eau de chlore pour mettre l'iode en liberté et faire constater sa présence par l'amidon. Voici quelles sont les précautions indiquées par M. Balard pour éviter un excès de réactif qui ferait disparaître la couleur bleue: on ajoute l'eau de chlore de manière que les liqueurs ne se mêlent pas; à la surface de séparation on voit se manifester une zone bleue qui ne peut

(1) Annales de chimie, t. 93, p. 73.

(2) Annales de physique et de chimie (2), t, 12, p. 405.

être méconnue. Si l'on agite très-légèrement, la coloration bleue augmente; mais bientôt elle disparaît, si le chlore est en excès (1). C'est par ce procédé que M. Balard découvre l'iode dans divers mollusques marins nus ou testacés, tels que les doris, les vénus, les huîtres, etc., dans plusieurs polypiers et végétaux marins, les gorgonia, les zostera marina, etc., et notamment dans l'eau-mère des salins alimentés par la Méditerranée. Il soupçonne l'iode de se trouver dans l'eau de mer à l'état d'hydriodate de potasse.

L'année suivante (1825), Vauquelin, en analysant des minerais argentifères venant du Brésil, y découvre l'iode à l'état d'iodure d'argent, au milieu d'autres substances, soufre, argent, plomb, carbonate de chaux (2).

Presque en même temps. M. Boussingault, dans une lettre datée de Bogota (3), annonce avoir rencontré dans la province d'Antioquia, une eau-mère provenant d'une saline de la Cordillère : c'est un liquide de couleur jaune, d'une saveur piquante, d'une odeur d'eau de mer très-prononcée, appelé dans le pays, à cause de sa consistance, *aceyte de sal* (huile de sel), D = 1,2349. Il y trouve de l'iode sans doute à l'état d'hydriodate de magnésie ? car, après calcination, le résidu salin n'en contient plus.

Peu après, M. Liebig (4), dans une lettre adressée à Gay-Lussac, lui apprend que toutes les eaux salées du pays de Darmstadt contiennent de l'iode. Pour le reconnaître, il se sert d'amidon et d'eau régale étendue de soixante fois son poids d'eau. L'eau de la saline de Théodorshall, près de Kreutznach, est remarquable par la grande quantité d'iode qu'elle contient.

Tandis que ces divers chimistes s'occupaient de rechercher ce corps nouveau dans plusieurs salines et surtout de constater sa présence dans l'eau de la mer, l'étude de ses combinaisons exerçait la sagacité de plusieurs autres savants.

(1) Annales de physique et de chimie (2), t. 28, p. 180.
(2) Même recueil (2), t. 29, p. 99.
(3) Même recueil (2), t. 30, p. 91.
(4) Même recueil (2), t. 31, p. 337.

Dès l'année 1820, dans un mémoire lu à la Société royale de Londres (1), Faraday annonce la formation d'un composé d'iode, de carbone et d'hydrogène, qu'il propose d'appeler *hydrocarbure d'iode*. Il l'obtient en exposant aux rayons solaires des cristaux d'iode dans du gaz oléfiant : il se forme peu à peu de longues aiguilles blanches sans production d'acide iodhydrique ; le gaz oléfiant a donc été entièrement absorbé par l'iode. Faraday donne quelques-unes des propriétés de ce composé que nous appelons aujourd'hui *iodure d'éthylène* $C^4H^4I^2$.

Dans le même mémoire, l'illustre chimiste annonce la découverte du protochlorure et du perchlorure de carbone.

Quelques années après, Sérullas (2), chimiste français de Metz, cherchant à obtenir de l'iodure de potassium pur, fait réagir sur une solution alcoolique d'iode un alliage de potassium et d'antimoine, préparé par la calcination de l'émétique pur. Sérullas opère d'abord avec une solution étendue d'iode dans l'alcool faible, et il obtient en effet de l'iodure de potassium très-blanc et très-pur ; mais employant ensuite une dissolution saturée d'iode dans l'alcool concentré, il voit la liqueur s'épaissir et laisser précipiter des flocons jaunes. Le nouveau composé obtenu, auquel il donne le nom *d'hydriodure de carbone*, est en paillettes nacrées, très-brillantes, d'un jaune de soufre, d'une odeur aromatique se rapprochant de celle du safran, d'une saveur sucrée, facilement décomposable par la chaleur. Sérullas cherche à analyser ce corps, mais il n'arrive à aucun résultat positif ; il y constate cependant les trois éléments : iode, carbone et hydrogène, et déclare que ce nouveau composé est différent de celui obtenu par Faraday. Quelques mois plus tard, dans une lettre adressée à Gay-Lussac (3), Sérullas annonce la formation du même composé jaune en traitant simplement une solution alcoolique d'iode par une dissolution alcoolique de potasse. Mais la composition de ce corps nouveau ne fut établie qu'en 1834 par M. Dumas (4), qui lui donna le nom *d'iodoforme*, sous lequel nous le con-

(1) Annales de physique et de chimie (2), t. 16, p. 88.
(2) Même recueil (2), t. 20, p. 163.
(3) Lettre de Metz (22 mars 1823).
(4) Annales de physique et de chimie (2), t. 56, p. 122.

naissons aujourd'hui. M. Dumas le représenta par la formule C^2HI^3 et lui donna le nom d'iodoforme, parce que sous l'influence de la potasse, ce corps se transforme en iodure de potassium et en formiate de potasse.

Sérullas passe ensuite à l'étude d'autres combinaisons de l'iode. C'est ainsi qu'en 1824 (1), il découvre le *cyanure d'iode* en faisant réagir l'iode sur le cyanure de mercure et fixe en même temps la composition de ce nouveau corps CyI. Puis il dirige ses recherches sur l'*iodure d'azote* (2), les *chlorures d'iode* (3), l'*acide iodique* (4), dont il étudie les combinaisons avec les alcalis végétaux. Il signale en même temps ce corps comme un réactif extrêmement sensible de la morphine qui le réduit immédiatement en mettant l'iode à nu.

En même temps, les iodures métalliques étaient aussi l'objet de travaux très-importants. En 1822, Caillot, pharmacien à Paris (5), indique la préparation de l'iodure de potassium en décomposant l'iodure de fer par le carbonate de potasse. C'est le procédé encore employé aujourd'hui et recommandé par le Codex français pour la préparation de cet iodure. Caillot étend ce mode de préparation à tous les iodures, même à celui de mercure.

En 1827, Polydore Boullay (6) présente à l'Académie des sciences un travail très-important sur les iodures doubles. Dans ce mémoire, il décrit les combinaisons que forment entre eux certains iodures tels que ceux de potassium, de mercure, de plomb, d'argent, combinaisons très-remarquables, mais d'une stabilité très-faible et que le contact de l'eau suffit souvent pour décomposer. L'acide iodhydrique lui-même ne fait pas exception; il peut se combiner en effet avec l'iodure de mercure pour former un sel double.

Tandis que ces savants se livraient à l'étude intéressante des nom-

(1) Annales de physique et de chimie (2), t. 27, p. 184.
(2) Même recueil (2), t. 42, p. 200.
(3) et (4) Même recueil (2) t. 43, p. 208 et 216.
(5) Journal de pharmacie (2), t. 8, p. 473.
(6) Annales de physique et de chimie (2), t. 34, p. 337.

breuses combinaisons de l'iode, le docteur Coindet, de Genève, en 1819, en faisait une importante application à la thérapeutique.

L'emploi médical des substances iodifères remonte à une haute antiquité. Leur usage paraît s'être perpétué par tradition dans la médecine populaire des différents pays, et les peuples, à l'insu les uns des autres, employaient dans les mêmes cas les plantes marines, l'éponge, le fucus, les eaux-mères des salines, l'huile de foie de morue, etc. Il est certain aujourd'hui que les Chinois faisaient usage contre le goître, depuis un temps immémorial, de plantes marines et d'éponges. (1). Dioscoride, au Ier siècle de notre ère, et Gallien, au IIe siècle, recommandaient aussi l'éponge plutôt carbonisée que réduite en cendres. Arnauld de Villeneuve, qui vivait au XIIIe siècle, traitait le goître par l'éponge brûlée. Russel, médecin à Oxford vers la fin du XVIIIe siècle, conseillait la poudre du chêne marin *(fucus vesiculosus)*. Cette substance torréfiée et réduite en poudre était désignée sous le nom d'*éthiops végétal*. M. Boussingault nous a appris que les habitants de la Colombie se servent depuis bien longtemps, comme préservatif du goître, sous le nom de *sel de mira*, du sel extrait de salines iodifères qui se trouvent à la base du Chimborazzo; au contraire, on rencontre des goîtreux dans les endroits où l'on consomme le sel de la mer du Sud (2). Dans d'autres parties de l'Amérique, où règne également le goître, les stipes d'une laminaire se vendent aussi, depuis une époque impossible à préciser, pour combattre cette infirmité. La découverte des propriétés fondantes des productions marines iodifères dans le goître est d'autant plus curieuse que cette affection n'existe point sur les côtes maritimes, mais seulement dans l'intérieur des terres.

C'est au docteur Coindet, de Genève, que nous devons l'introduction de l'iode dans la matière médicale. En cherchant dans le formulaire de Cadet de Gassicourt, il y trouva que Russell conseillait contre le goître le varech torréfié *(fucus vesiculosus)*; soupçonnant alors que cette substance, ainsi que l'éponge, pourraient bien ne devoir leurs propriétés

(1) Note de M. Stan.-Julien, professeur de chinois, au Collége de France.

(2) Annales de physique et de chimie (2), t. 54, p. 163.

qu'à l'iode, il essaya ce dernier, et les succès étonnants qu'il obtint l'encouragèrent à poursuivre ses recherches. Quelques mois après, le 25 juillet 1820, Coindet communiquait sa découverte à la Société helvétique des sciences naturelles réunie à Genève (1). Deux autres mémoires de Coindet parurent encore quelque temps après et vinrent démontrer que l'iode est le véritable spécifique du goître, et que c'est un remède souverain dans le traitement des scrofules et des maladies du système lymphatique. Voici ce que dit Coindet en terminant son deuxième mémoire: « Je regarde donc l'iode comme un remède qui « doit être placé parmi les plus utiles que nous connaissions. Quelles « que soient les attaques dirigées contre son emploi ou les préventions « dont on a voulu l'entourer, il partage le sort de tous les remèdes ac- « tifs dans l'origine de leur découverte. Il est nécessaire de bien l'étu- « dier pour le bien connaître (2). »

Après les travaux de Coindet viennent ceux du docteur Lugol; c'est surtout aux recherches cliniques que M. Lugol a faites à l'hôpital Saint-Louis, que l'on doit une méthode de traitement des maladies scrofuleuses par les préparations iodurées (3).

Tels sont les faits principaux apportés par chacun de ces savants à l'étude de cet important métalloïde.

---

(1) Annales de physique et de chimie (2), t. 15, p. 58 et 59

(2) Même recueil (2), t. 16, p. 266.

(3) Même recueil (2), t. 42, p. 302.

CHAPITRE II.

ETAT NATUREL. — EXTRACTION.

I. ETAT NATUREL DE L'IODE. — SA PRÉSENCE DANS LES TROIS RÈGNES DE LA NATURE.

Depuis la découverte de l'iode par Courtois (1811) jusqu'au premier mémoire de M. Chatin (1850), ce corps simple n'avait été signalé que dans un petit nombre de produits naturels, plusieurs plantes marines, certains mollusques et quelques minerais. A cette époque (1850), dans des travaux considérables à la fois par leur étendue et par leurs résultats, M. Chatin a démontré la présence certaine de l'iode dans la plupart des eaux douces, ainsi que sa dissémination sur tout notre globe, dans la terre arable, dans beaucoup de minerais, dans les substances organiques. Ses expériences ont porté sur plus de trois cents échantillons d'eaux appartenant aux principaux fleuves ou rivières, sources ou puits qui, par leur position géographique ou géologique, pouvaient offrir quelque intérêt. Vingt échantillons seulement ont donné des résultats négatifs. Toutes les plantes terrestres que ce savant a examinées, au nombre de plus de cent, renferment de l'iode : il en est de même d'une foule d'espèces animales.

Depuis les travaux de M. Chatin, les recherches entreprises par un

grand nombre de chimistes sont venues démontrer que l'iode est extrêmement répandu dans la nature, soit dans les minéraux, soit dans les végétaux, soit dans les animaux, soit enfin dans la plupart des eaux.

Le règne minéral nous offre l'iode en combinaison avec divers métaux, argent, mercure, potassium, sodium. On a indiqué sa présence dans un minerai argentifère du Mexique *(Vauquelin)*, dans l'argent corné d'Abarraden, district du Mexique *(Del Rio)*, dans le plomb blanc de la mine de Catorce *(Ynestra et Bustamente)*, dans une mine du Chili *(Domeyko)*, dans le minerai de zinc de Silésie. Le nitrate de sodium du Pérou le contient sous forme d'iodure et d'iodate de sodium (*Lembert*). L'iodure de sodium a été observé dans certains sels gemmes de localités très-diverses (Pologne, France, Allemagne) (*O. Henry*). La présence de l'iode a été constatée dans certains calcaires (*Lembert, de Lyon*) : tels sont le calcaire à entroques (pierre de Couzon) dans lequel abondent les débris des polypiers et le banc puissant de myocène marin, très-riche en débris fossiles, situé à Saint-Jean de Védas près Montpellier. Dans les calcaires, sa présence est toujours accompagnée de carbonate de fer (*Lembert*). On l'a rencontré aussi associé au brôme dans les liquides provenant de la condensation des vapeurs de la houille distillée (eaux des usines à gaz) : houilles de Commentry (Allier) (*Bussy*), houilles de Silésie (*Duflos*), houilles de Mons, d'Anzin. M. Chatin l'a trouvé dans les cendres de la houille, dans l'anthracite, le graphite, fort peu dans les lignites, dans la plupart des minerais de fer, dans un grand nombre de minéraux, dans les terres arables des environs de Paris, et surtout dans les terrains ignés et ferrugineux (basaltes de l'Auvergne) (1). En 1869, on l'a signalé dans la poussière des hauts-fourneaux (*Leuchs*). Le haut-fourneau de Rosenberg produit annuellement 18 kilogrammes d'iode à l'état d'iodure de fer, sans compter celui qui est entraîné.

Le nombre des végétaux qui le contiennent est considérable; on pourrait presque affirmer que toutes les plantes en renferment des traces. Davy, Gaultier de Claubry, Fyfe, Balard, Guibourt, l'ont signalé dans différents fucus marins et dans les zostera marina. Il existe en

(1) Chatin. — Discours prononcé à l'École de pharmacie (7 novembre 1850).

forte proportion dans deux plantes connues des Mexicains sous les noms de *Sabila*, plante du genre agave qui croît dans les plaines et sur la croupe des montagnes, et de *los romeritos*, sorte de barille qni végète sur les jardins flottants des lacs d'eau douce et dont les indigènes font usage comme aliment (*Ynestra*). L'iode a été encore rencontré dans une foule de plantes; telles sont : les algues des Asturies, constituées par le fucus palmatus, plante très-riche en iode qui croît sur les rochers et les stipes des grandes laminaires (*Bonet*) ; le jungermannia albicans (*Marck*), les oscillariées de Dax, où il est uni au brôme (*Meyrac*); le jungermannia pinguis, plante agame recueillie dans un petit ruisseau du Morvan (*Personne*); le lichen d'Islande, le fucus crispus, le fucus helmintocorton, la coralline blanche (*Bonjean*); les tabacs de l'île de Cuba (*Casaseca*); ceux du midi de la France (*Chatin*) ; les salsepareilles (*Guillermond*). On a reconnu son existence dans le salin fourni par la combustion des mélasses provenant de betteraves du grand-duché de Bade (*Lamy*). Sa présence a été constatée par *M. Stevenson Macadam* dans les plantes croissant dans les marais des environs d'Edimbourg (*myosotis palustris*, *mentha sativa*, *menyanthes trifoliata*, *ranunculus aquatilis*, *potamogeton densum*, etc.) Le même observateur l'a aussi rencontré avec des traces de brôme dans les potasses d'Amérique, provenant de l'incinération des arbres de ce pays. Enfin, avant la plupart de ces expérimentateurs, *M. Chatin* avait reconnu la présence de l'iode dans les plantes d'eau douce (*cressons*, *raiforts d'eau*, *conferves*, *charas*, *roseaux*, *phellandries*, *renoncules aquatiques*, etc.) Tous ces végétaux absorbent l'iode contenu dans les eaux où ils croissent; c'est sous l'influence des forces électives de la végétation qu'ils l'accumulent dans leur organisme avec d'autres composés solubles (chlorure de sodium, etc.) M. Chatin l'a aussi signalé dans un grand nombre de plantes terrestres, plantes fourragères ou légumineuses, plantes d'agrément cultivées dans nos jardins, plantes médicinales, etc., ainsi que dans les cendres provenant des bois employés dans le chauffage domestique (1).

Dans le règne animal, l'existence de l'iode a été reconnue dans les

(1) Journal de pharmacie et de chimie (3), t. 22, p. 366 (Rapport de M. Bussy).

éponges (*Gaultier de Claubry, Fyfe*); les gorgonies; divers autres zoophytes (oursins, coraux, étoiles de mer); un grand nombre de mollusques nus ou testacés (huîtres, crabes, homards, vénus, etc.) (*Balard*); dans les huiles de foie de divers poissons marins (*Gmelin*), notamment dans les huiles de foie de raie et de foie de morue. D'après M. Personne, le foie de morue frais contient de l'iodure de potassium; mais l'huile renferme l'iode sous forme de combinaison organique. MM. Berthelot et de Luca soupçonnent cette substance d'y exister sous forme d'iodhydrine ou d'un composé glycérique analogue.

M. Chatin a encore rencontré l'iode dans diverses espèces animales qui peuplent les eaux douces : les moules, les sangsues, les crevettes d'eau douce, les écrevisses, les salamandres, les grenouilles et différents poissons, notamment dans le goujon de Seine (cyprinus gabio), ainsi que dans les escargots et les tortues qui vivent de préférence dans les lieux humides. Etendant ses recherches à divers produits essentiels de l'alimentation, ce savant observateur a démontré la présence de l'iode dans le lait, surtout celui d'ânesse, ainsi que dans les œufs, surtout dans leur blanc, où la quantité d'iode est portée au *summum*. Le vin, le cidre, le poiré en renferment aussi; comme pour les eaux, la proportion y varie suivant la nature du sol. Les vins les plus iodurés paraissent appartenir aux granites du Mâconnais et du Beaujolais, aux basaltes du Vivarais et à la bande de craie verte qui s'étend de Cahors à La Rochelle; puis viennent ceux du val de la Loire et du sol tertiaire de la basse Gironde, et enfin ceux de la craie blanche de Champagne.

La présence de l'iode dans les eaux est un fait de la plus haute importance. A l'état d'iodure alcalin, il fait partie des composés dissous dans l'eau de la mer, mais en si faible proportion, qu'en analysant cette eau, naguère encore, on n'en avait pas tenu compte. En effet, prise dans les conditions les plus favorables, elle en contient moins d'un millionième.

Un très grand nombre d'eaux minérales en contiennent : telles sont les eaux de Sales (Italie) (*Angélini*), de Challes (Savoie) (*Henry*), de Salins (Jura), toutes les eaux sulfureuses des Pyrénées (*Henry*), l'eau

sulfureuse de Castel Novo d'Asti (*Cantù*), les eaux ferrugineuses (*Chatin*). Les eaux de Vichy, Cusset, Hauterive, Néris (*Allier*), contiennent de petites quantités d'iodure de sodium (*Henry et Cantù*). L'eau minérale de Villa Salice près Voghera (Piémont) est remarquable par la quantité considérable d'iode qu'elle renferme (1 gr. 218 par litre) (1). Tout récemment, l'étude de l'eau artésienne de Rochefort (Charente-Inférieure) y a démontré la présence de l'iodure et du brômure de sodium à côté de quantités notables de fer et autres substances salines. Certaines conferves qui se développent avec une grande rapidité dans les fossés remplis de cette eau, renferment des quantités très-appréciables d'iode presque à l'exclusion du brôme (2). Les travaux de M. Chatin ont démontré, comme nous l'avons déjà dit, l'existence de l'iode dans la plupart des eaux douces. D'après ce chimiste, la proportion de l'iode dans les eaux croît ou décroît avec celle du fer, et il manque à peu près complétement dans les eaux très-chargées de sels de chaux et de magnésie, par suite de la décomposition de ces iodures terreux sous l'influence de l'acide carbonique de l'air. Les eaux des rivières sont en moyenne plus iodurées et moins chargées de sels terreux que celles des sources et surtout que celles des puits. Vers la même époque, M. Marchand, de Fécamp, constatait aussi, par un procédé différent, la présence de l'iode et du brôme dans les eaux des arrondissements du Hâvre et d'Yvetot et généralement dans toutes celles qui viennent des terrains supérieurs à la craie.

MM. Chatin et Marchand sont parvenus, chacun par des procédés différents, à démontrer l'existence de ce corps dans les eaux de pluie, de neige et de rosée. En moyenne, les eaux pluviales sont plus iodurées que les eaux des rivières ; au contraire, les eaux des glaciers des Alpes ne le sont pas sensiblement. Ces deux observateurs ont tiré comme conséquence de ces résultats, la présence de traces d'iode dans l'atmosphère, où il se trouve par suite du départ spontané de cet élément des eaux, surtout des eaux douces. Tous deux se rencontrent

(1) Tissandier. — Bulletin de la Société chimique, 1868 (1), p. 117.
(2) Roux. — Journal de pharmacie et de chimie (4), t. 15, p. 105.

également dans la conclusion qu'ils tirent de leur travail; ce sont ces faibles traces d'iode dans les eaux qui préserveraient les populations du goître et du crétinisme. Le professeur Cantù, de Florence, qui s'est le premier occupé de la recherche générale de ce corps, a eu la pensée du rôle qu'il joue dans l'hygiène.

Depuis cette époque, M. O. Henry père a trouvé l'iode libre dans la roche dolomitique de Saxon, dans le canton de Valais (Suisse) (1.) Cette roche est un produit géologique des plus curieux et jusqu'à présent unique; elle répand une odeur d'iode très-prononcée. L'iode libre a été aussi rencontré dans les fumerolles de Vulcano, dans l'île de ce nom.

II. — EXTRACTION DE L'IODE.

L'iode que l'on trouve dans le commerce se retire surtout des plantes marines appelées varechs; depuis quelques années cependant, une quantité assez importante de ce produit est fournie par le nitrate de soude du Pérou qui en renferme une petite proportion.

1° INDUSTRIE DES VARECHS. — PROCÉDÉS D'EXTRACTION.

L'industrie qui s'exerce sur les produits de l'incinération des varechs (fucus, algues marines) a pour but principal l'extraction de l'iode; elle donne aussi un deuxième corps simple, le brôme, et des quantités considérables de sel marin, de sulfate de potasse et de chlorure de potassium. La matière première qui sert à la fabrication de ces substances est désignée sous le nom de *soudes de varechs*, nom mal choisi, car la soude et le carbonate de soude y figurent en si faible proportion qu'on ne les extrait pas; on annule même leurs propriétés alcalines en les saturant par l'acide sulfurique.

INCINÉRATION DES VARECHS. — La récolte du goëmon, nom vulgaire de ces algues, se fait depuis un temps immémorial sur les côtes du dépar-

(1) O. HENRY. — Répertoire de chimie pure, t. 3, p. 107.

tement de la Manche pour l'emploi direct de ces débris végétaux. Ceux que la mer rejette se recueillent en toute saison ; quant à ceux que l'on arrache aux roches, on les récolte durant les reflux de la mer pendant les mois de mars, avril, août et septembre. Les produits de ces récoltes sont transportés comme engrais sur les terres en culture ou livrés à l'incinération.

Les extracteurs d'iode ont reconnu que les fucus dont les cendres fournissent le plus d'iode, sont ceux qui croîssent à quelque profondeur dans la mer et qui, arrachés à l'époque de leur maturité, sont jetés à la côte par les vagues. Ce sont surtout les *fucus saccharinus*, *digitatus*, et *loreus*. Ceux que l'on coupe à la faucille et qui consistent principalement dans les *fucus vesiculosus*, *nodosus* et *serratus*, en donnent beaucoup moins.

Depuis plusieurs siècles, une partie des varechs desséchés au soleil et mis en meules, est incinérée à l'automne dans des petites fosses maçonnées, creusées dans le sol; on a le soin d'aérer la masse de façon à faire brûler toutes les parties le mieux possible. Cette méthode, généralement employée, est très-défectueuse : les varechs secs renferment en moyenne 2 à 3 0/0 de leur poids d'iode ; les cendres n'en contiennent que 1/2 à 3/4 net 0/0 ; le reste, c'est-à-dire environ les 3/4 de l'iode, s'est volatilisé pendant la combustion. Afin d'éviter cette perte considérable, les extracteurs ont proposé différents modes opératoires.

Dès 1852, des essais étaient entrepris dans cette voie et M. Tissier, du Conquet, faisait bréveter de nouveaux procédés fondés sur la distillation des varechs (1). Cette méthode consiste à soumettre à la distillation à feu nu et en vases clos les varechs frais ou désséchés spontanément. De cette manière, il n'y a aucune perte d'iode et il se forme moins de principes sulfurés. Le produit de la distillation est formé de goudron, d'eaux ammoniacales, et de composés gazeux inflammables, en assez grande quantité pour suffire à la distillation du varech. Le charbon qui reste dans la cornue est traité par l'eau bouillante à laquelle il abandonne tous les sels solubles. Ce charbon est ensuite dessé-

(1) Bulletin de la Société chimique, 1864 (2). p. 67.

ché, bien aéré et pulvérisé : on l'utilise dans la décoloration des sucres. Cette méthode présente de grands avantages qui devraient en assurer le succès.

En 1864, M. Moride, de Nantes (1), dans le but d'éviter la construction d'appareils dispendieux, proposa de torréfier ou plutôt de convertir en charbon les algues fraîches ou sèches, après les avoir disposées en meules coniques comme pour la fabrication du charbon ordinaire. Il faut veiller à ce qu'il ne se forme pendant la carbonisation, ni cendre, ni agglomération de sels ; car alors une grande partie des iodures serait décomposée et on retomberait dans le travail ordinaire. Le charbon ainsi obtenu représente 5 à 6 0/0 du poids des algues fraîches ; on le place dans des sacs en toile que l'on plonge dans des bassins pleins d'eau ; les sels se dissolvent, et en vertu de sa plus grande densité, la dissolution gagne la partie inférieure. On la décante et on la soumet ensuite à un traitement spécial. Le charbon épuisé est mêlé à des résidus divers, sang, chair, débris de poissons, etc., pour constituer des engrais commerciaux.

MM. Paraf et Wanklyn (2), soumettent les varechs desséchés à l'action d'un mélange de 3 parties de soude caustique et de 1 partie de potasse; cette calcination se fait sur des plaques de plomb chauffées à la partie inférieure. Le produit de la réaction consiste en un mélange d'oxalates, d'acétates, d'iodures et de bromures alcalins. On le dissout dans l'eau et la solution est traitée par un sel de chaux qui précipite l'oxalate de chaux insoluble. Les autres sels restent en solution ; on les concentre et on les soumet aux traitements ordinaires.

Dans un rapport sur l'exposition universelle de Londres de 1871, M. Abel signale un nouveau procédé de fabrication de l'iode donné par M. Stenford (3). Cette méthode est connue en France depuis longtemps ; elle est en tous points identique à celle que M. Tissier a proposée en 1852 et que nous avons indiquée précédemment.

(1) Brevet 64,064 (17 août 1864),
(2) Brevet 72.875 (10 septembre 1866).
(3) Bulletin de la Société chimique, 1871 (1), p. 300.

Traitement des Soudes. — Les soudes brutes des différents varechs sont en masses grisâtres, poreuses. Elles contiennent en moyenne 2 0/0 de carbonate de soude, 33 à 68 0/0 de sels solubles (chlorure de potassium, de sodium, de magnésium, de calcium, sulfate et azotate de potasse, des hyposulfites, sulfures, brômures, iodures alcalins), et 42 à 67 0/0 de composés insolubles (chaux, carbonate et sulfure de calcium, phosphates de chaux et de magnésie, silice, charbon, etc.)

Les soudes brutes achetées aux paysans sont d'abord essayées, puis soumises à des lixiviations méthodiques et successives afin d'enlever les sels les plus solubles (chlorures de sodium et de potassium). Le marc, épuisé de nouveau, donne des solutions bien plus chargées en sulfate de potasse. Les dernières eaux de lavages servent pour une opération ultérieure.

Les liqueurs ainsi obtenues sont évaporées dans des chaudières et concentrées à plusieurs reprises jusqu'à ce qu'elles refusent de cristalliser. On sépare ainsi d'abord le chlorure de sodium, puis celui de potassium et en dernier lieu le sulfate de potasse. Les eaux-mères incristallisables sont brunâtres; elles contiennent encore une petite quantité de tous ces sels, plus tous les sels déliquescents et très-solubles, en particulier les brômures et les iodures; elles renferment sans doute des matières organiques et d'autres substances indéterminées. Ces divers sels se concentrent dans les eaux-mères dont la densité s'accroît en raison même de leurs proportions : lorsqu'elles marquent 50 à 55° B^{é}, on leur fait subir un traitement spécial.

Traitement des eaux-mères. — Les procédés qui ont été indiqués pour l'extraction de l'iode sont très-nombreux. Nous donnerons avec quelques détails les méthodes industrielles et nous mentionnerons seulement celles de nos laboratoires.

Procédé Courtois, modifié par Wollaston. — Le moyen employé d'abord par Courtois consistait à traiter les eaux-mères dans une cornue en verre, munie d'une allonge et d'un ballon refroidi. On y ajoutait peu à peu l'acide sulfurique concentré, qui, attaquant les carbonates,

les sulfures, les azotates, dégageait des gaz carbonique, hypo-azotique, chlorhydrique, sulfhydrique ; en élevant la température, il s'y mêlait des traces de chlore, de brôme, d'iode, des vapeurs d'acide bromhydrique mêlées d'un peu d'acide iodhydrique. Les vapeurs violettes annonçaient le passage de l'iode, qui bientôt après se condensait en cristaux dans le ballon.

Le docteur Wollaston, afin d'éviter la perte de l'iode dégagé sous forme d'acide iodhydrique, proposa l'emploi du bioxyde de manganèse ; mais il faut ménager la proportion de ce corps, qui déterminerait un dégagement de chlore et il se ferait de l'acide iodique ou du chlorure d'iode volatil.

Ce procédé est encore suivi en Angleterre et aux îles Hébrides. On prend les eaux-mères à 55° et on leur ajoute le septième de leur volume d'acide sulfurique concentré qui décompose les produits sulfurés qu'elles contiennent ; on agite, puis on laisse reposer de 36 à 48 heures. Le liquide est décanté et introduit dans un appareil distillatoire, sorte de générateur en plomb chauffé au bain de sable. On ajoute alors l'oxyde de manganèse (1/10e environ du poids des eaux-mères), on chauffe à 60 ou 80° et l'iode volatilisé se condense dans les récipients. Le succès de l'opération dépend beaucoup de la lenteur avec laquelle elle est conduite et, par conséquent, de la faible température employée.

$$2\,SHO^4 + KI + MnO^2 = SKO^4 + SMnO^4 + H^2O^2 + I.$$

Procédé Soubeiran modifié. — Afin d'éviter la formation de l'acide iodhydrique et du chlorure d'iode, Soubeiran proposa, en 1827, un procédé qui consiste à transformer l'iodure soluble des eaux-mères en iodure de cuivre insoluble.

Les eaux-mères sont étendues de 4 à 5 parties d'eau et on y verse une dissolution de sulfate de cuivre qui précipite la moitié de l'iode à l'état d'iodure cuivreux Cu^2I. On laisse déposer et on décante ; le dépôt est lavé et les liqueurs réunies sont traitées par une nouvelle dose de sulfate de cuivre et par de la limaille de fer. Le fer met à nu du cuivre qui achève de précipiter l'iode. Pour séparer l'iodure cuivreux de l'excès de limaille, il suffit d'agiter la matière dans l'eau et de décanter

lorsque l'iodure plus léger est encore en suspension. Pour retirer l'iode de l'iodure cuivreux, Soubeiran conseille de le mélanger avec deux ou trois fois son poids de peroxyde de manganèse et quantité suffisante d'acide sulfurique pour en faire une pâte et de chauffer dans un appareil distillatoire convenable. L'opération est encore plus simple en chauffant dans un fourneau à réverbère le mélange des deux corps, iodure cuivreux et peroxyde de manganèse, et recueillant les produits dans des vases convenables (1).

Berzélius et Liebig ont proposé de remplacer la limaille de fer par le sulfate ferreux et de l'ajouter en même temps que le sulfate cuivrique.

Duflos a conseillé de remplacer le fer ou son sulfate par un courant d'acide sulfureux en excès. Ce dernier, agissant de concert avec l'iode, réduit le sel cuivrique à l'état de sel cuivreux qui précipite la totalité de l'iode, tandis qu'il passe lui-même à l'état d'acide sulfurique.

Le procédé Soubeiran repose sur un excellent principe ; mais il a un défaut grave pour la fabrication en grand, c'est de donner un précipité très-volumineux et qui ne dépose que fort lentement.

Nous ne pensons pas qu'il ait jamais été employé dans aucune fabrique ; c'est cependant le procédé recommandé pour extraire l'iode de l'eau des bains.

Procédé Barruel et ses modifications. — Ce procédé, découvert par Barruel (2), a été perfectionné dans la fabrique de MM. Cournerie, de Cherbourg ; c'est la méthode généralement suivie en France. Les eaux-mères concentrées et saturées exactement par l'acide sulfurique sont additionnées de 10 0/0 de leur poids de bioxyde de manganèse ; puis on calcine le mélange au rouge brun avec précaution, jusqu'à l'apparition de vapeurs violettes. Cette opération a pour but de transformer les sulfures et les hyposulfites en sulfates ; la réaction est complète lorsqu'en opérant sur une petite quantité de la matière délayée dans

(1) Journal de pharmacie et de chimie (2), t. 13, p. 427.
(2) Même recueil (2), t. 23, p. 18.

l'eau, l'acide sulfurique ne fait plus dégager l'hydrogène sulfuré et ne laisse pas déposer de soufre.

La matière calcinée est redissoute dans l'eau, de façon à obtenir une solution marquant 38°. On la décante et on la soumet à une saturation exacte par le chlore gazeux que l'on fait barboter dans le liquide. Celui-ci se colore fortement, se trouble ensuite et laisse déposer l'iode sous forme de poudre noire.

$$KI + Cl = KCl + I.$$

Le chlore se substituant à l'iode dans sa combinaison avec le potassium, le met en liberté : l'iode étant fort peu soluble se précipite.

Il faut éviter tout défaut comme tout excès de chlore; dans le premier cas, l'iodure de potassium non décomposé ne donne pas d'iode et il en rend une partie soluble; dans le second cas, l'excès de chlore forme de l'acide iodique ou du chlorure d'iode ou même du brôme, composés volatils qui font perdre une partie du produit. Le mieux est d'opérer une saturation exacte et de s'assurer qu'un petit échantillon du liquide n'est précipité ni par le chlore ni par l'iodure de potassium.

Les eaux-mères qui ont laissé précipiter l'iode sous l'action du chlore peuvent servir à l'extraction du brôme.

Depuis quelques années, certains fabricants ont apporté des modifications importantes à ce procédé : les méthodes reposent sur le même principe, mais le mode opératoire diffère beaucoup.

M. Mineur (1) prend les eaux-mères marquant 40° B^{é} et les fait chauffer jusqu'à 100°; il y ajoute alors de l'acide sulfurique jusqu'à décomposition complète des sulfures. On laisse reposer deux heures, on décante et on traite la liqueur obtenue par une quantité calculée de peroxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique. On remue trois ou quatre fois pendant l'espace de deux jours et on vide le tout dans une cuve *ad hoc* où on laisse reposer. Les boues sont recueillies, lavées et mises à égoutter sur des toiles. On les dessèche ensuite et on les introduit dans un appareil où elles sont sublimées à l'aide d'un courant d'air

(1) Brevet 77,747 (6 septembre 1867).

chaud. Ce procédé revient donc à faire le chlore directement dans les eaux-mères désulfurées.

La méthode de M. J. Toché, de Nantes (1), consiste à substituer l'action du brôme à celle du chlore. Le brôme employé comme agent de déplacement ressert constamment; de plus il enrichit les eaux-mères naturellement brômées et il ne coûte pratiquement aucune dépense supplémentaire pour être régénéré et isolé avec le brôme naturel des dites eaux-mères.

Les eaux-mères préalablement dépouillées par précipitation des sels qu'elles renferment sont concentrées de 40 à 45° du pèse-sels, puis désulfurées par les moyens connus. C'est alors qu'on les soumet à l'action du brôme. Ce dernier peut être employé soit liquide soit gazeux, engendré dans ce dernier cas de quelque manière qu'on voudra. L'opération est continuée jusqu'à cessation de trouble dans les eaux par l'introduction d'une petite quantité de brôme. On recueille l'iode à l'état pâteux et on le soumet à la sublimation ordinaire. Les eaux-mères se sont enrichies du brôme qui a déplacé l'iode. Cette augmentation dans la richesse en brôme des eaux-mères facilite son extraction et on l'isole sans plus de frais par les moyens ordinaires.

Procédé de M. Tissier, du Conquet. — Ce procédé consiste à mélanger les eaux-mères avec de l'acide azotique et à chauffer légèrement. Il se dégage de l'hypoazotide et l'iode est mis en liberté. L'avantage de cette méthode est de ne pas faire redouter l'emploi d'un excès de réactif : cependant elle entraîne, dit-on, la perte d'une certaine quantité de produit.

$$2\ AzHO^6 + KI = AzKO^6 + H^2O^2 + AzO^4 + I.$$

Procédé Moride, de Nantes (2). — En 1864, M. Moride indiqua le procédé suivant : on acidule les eaux-mères par de l'acide nitrique ou acétique, puis on ajoute de l'hypoazotide ou de l'hypochlorite de chaux

(1) Brevet 79,238 (15 janvier 1868).

(2) Brevet 64,064 (17 août 1864).

en quantité suffisante pour mettre tout l'iode en liberté. En agitant les eaux-mères avec de la benzine ou des huiles légères de houille, on dissout tout l'iode et celui-ci est repris au dissolvant à l'aide d'une liqueur légère de potasse. La benzine est décantée, puis on évapore la liqueur alcaline et on calcine pour détruire l'iodate. L'iodure est ensuite traité par une des méthodes connues.

Purification et Sublimation.— Quel que soit le procédé mis en usage, on laisse l'iode se déposer, on décante la solution, puis on opère des lavages à l'eau. On met alors la pâte dans un vase conique en poterie, muni d'un faux-fond troué ; on pose cette sorte de filtre sur une jarre en grès et on laisse bien égoutter, puis on la dessèche en la posant sur des plateaux en grès placés dans une étuve et à l'aide d'un courant d'air chauffé à 25°. Il est préférable de soumettre la pâte à une forte pression et de procéder à la distillation sans dessication préalable.

La sublimation s'opère dans des cornues en grès dont le col très-court s'engage dans un vase récipient. On introduit 20 kgr. d'iode dans chaque cornue que l'on chauffe au bain de sable; toute la surface et le col sont entourés de sable et maintenus à une température assez élevée afin d'empêcher que la vapeur d'iode ne s'y condense et n'obstrue le passage. Au bas du récipient se trouve un faux-fond qui permet l'égouttage de l'eau condensée.

La sublimation à la cornue est presque abandonnée aujourd'hui pour celle aux *crapauds*, telle que nous l'indiquerons tout à l'heure.

Dans toutes les manipulations de l'iode, on fait usage de spatules et de cuillers en terre cuite, car les métaux usuels seraient vite attaqués.

Procédés de Laboratoire. — En 1863, on fit connaître pour l'extraction de l'iode deux autres procédés (1) qui ne sont pas industriels mais dont l'emploi peut avoir quelques applications dans les laboratoires.

L'un d'eux consiste à traiter l'iodure alcalin par de l'acide sulfurique, et du bichromate de potasse (*Luchs*). 3 kgr. environ de sel pro-

(1) Journal de pharmacie et de chimie (3), t. 43, p. 426.

venant des eaux-mères sont dissous dans un vase en grès à l'aide de 6 kgr. d'eau et on y ajoute peu à peu 3 kgr. d'acide sulfurique monohydraté, puis 850 gr. de bichromate de potasse pulvérisé. On agite vivement, après quoi l'iode ne tarde pas à se séparer. Le liquide surnageant retient encore quelques grammes d'iode que l'on retire par voie de distillation.

L'autre procédé paraît plus expéditif; il consiste à déplacer l'iode par le perchlorure de fer et à l'enlever à l'aide du sulfure de carbone que l'on retire ensuite par distillation au bain-marie à 50°.

$$KI + Fe^2Cl^3 = KCl + 2FeCl + I$$

Cette méthode est fondée sur une observation faite par *M. Schwartz*, savoir : qu'il suffit de faire bouillir un mélange formé d'iodure alcalin et de perchlorure de fer pour obtenir par l'ébullition tout l'iode contenu dans ce liquide. Ce procédé est particulièrement intéressant en ce que les bromures ne sont pas décomposés dans cette circonstance.

2° Extraction de l'iode du nitrate de soude du Pérou (1).

Les nitrières se rencontrent au Pérou dans deux endroits principaux, la province de Tarapaca et le grand désert d'Atacama, tous deux situés à l'ouest de la grande Cordillère. Là se trouvent de vastes plaines, déserts arides, connus dans le pays sous le nom de *salarès*, car le sel y est partout. Le sol, sur une épaisseur de 30 à 40 centimètres, est formé de sable siliceux très fin, émaillé de morceaux de grès et de nodules calcaires : au-dessous s'étend la croûte, dure comme de la pierre, d'une hauteur de 50 à 60 centimètres. Elle se compose surtout de sel commun, d'un peu de chlorure de calcium et de nitrate de soude, le tout coloré et réuni par de la terre. La dernière couche se compose de nitrate de soude plus ou moins pur, plus ou moins bien cristallisé, mais affectant toujours la forme de gros mamelons de 50 centimètres à 1 mètre de hauteur sur 1 mètre ou 2 mètres de diamètre. Arrondis inférieure-

(1) Communication particulière que je dois à la bienveillance de M. le Dr Thiercelin.

ment, ils sont le plus souvent soudés à la croûte par leur face supérieure. Entre ces mamelons, la terre compacte et friable comme la terre supérieure, se résout comme elle en poussière quand on la pioche.

Le produit brut des nitrières porte le nom de *caliches*; il est loin d'avoir toujours le même aspect, la même couleur, la même qualité. La richesse en nitrate de soude varie de 50 à 80 0/0 ; il est mélangé de chlorure de sodium, de matières terreuses, pierres, etc. L'absence de l'iode a été signalée dans quelques-uns de ces gisements, notamment dans ceux qui sont le plus rapprochés des couches de sel marin ; les nitrières situées dans les parties les plus profondes paraissent seules en contenir. D'après les expériences de M. le docteur Thiercelin, tout l'iode y est contenu à l'état d'iodate de soude ; mais si on abandonne ce minerai à l'air, l'iodate se décompose avec rapidité, il se fait de l'iodure de sodium et même de l'iode libre; en effet, le salin ne tarde pas à jaunir. Les minerais les plus riches ne renferment pas plus de un millième et demi d'iodate de soude. Les bancs de sel gemme qui entourent les nitrières contiennent aussi de l'iodure de sodium.

Aussitôt arrivé à l'usine, le minerai est immédiatement concassé et dissous sous peine de perdre de sa valeur en nitrate. Les épais brouillards qui couvrent ces pays et qui y sont connus sous le nom de *camanchaca* dissolvent ces nitrates et la solution filtre dans la terre. Le minerai concassé est traité par l'eau à l'ébullition pendant une heure; puis on ajoute une nouvelle quantité de minerai et on fait bouillir de nouveau. On laisse tomber le feu et les parties insolubles étant déposées, on décante dans les cristallisoirs. Du jour au lendemain, le nitrate est cristallisé ; l'eau-mère est décantée pour une nouvelle opération : lorsqu'elles arrivent à contenir environ 2 0/0 d'iodate, on les soumet à un traitement particulier dans le but d'en retirer l'iode.

Le mode opératoire employé au Pérou est basé sur l'action réductrice que l'acide sulfureux opère sur l'acide iodique.

$$IHO^6 + 5\ SHO^3 = 5SHO^4 + HO + I.$$

Il est de la plus haute importance d'employer exactement la quantité

d'acide sulfureux nécessaire ; un excès de ce réactif transformerait l'iode en acide iodhydrique.

$$I + SHO^3 + HO = SHO^4 + HI$$

A l'emploi de l'acide sulfureux, M. le docteur Thiercelin a substitué celui du sulfite de chaux en solution peu concentrée qui présente de grands avantages ; car le sulfate de chaux formé se dépose et ne souille pas les eaux-mères.

Voici comment on opère : à l'aide de procédés volumétriques, on titre la solution de sulfite calcaire et la proportion d'iode contenue dans les eaux-mères : on procède ensuite au traitement. Les eaux-mères étant placées dans une cuve en bois, on y verse d'un seul coup la quantité déterminée de sulfite de chaux. On agite vivement avec des perches de bois, l'iode se précipite en même temps que le sulfate de chaux. On laisse reposer 2 heures et on décante. Le précipité est recueilli sur des filtres en toile, lavé à l'eau ; puis à l'aide de cette toile on en fait un pain que l'on exprime fortement dans un barillet en bois sous une bonne presse : il en sort des pains d'iode brut très-durs que l'on brise et que l'on soumet ensuite à la sublimation. Cette opération s'exécute dans des vases de terre appelés *crapauds*, sorte de calotte hémisphérique recouverte d'une deuxième calotte en forme de dôme. Chaque *crapaud* reçoit une charge de 1 à 2 kilogrammes de masse, puis on lute avec la farine de lin et on chauffe au bain de sable à une température de 110° environ pendant 24 à 36 heures : l'iode sublimé vient se condenser en belles aiguilles sur le dôme du *crapaud*.

En 1869, M. le docteur Thiercelin avait fondé de grandes espérances sur l'emploi du bioxyde d'azote comme agent de réduction de l'iodate. Le bioxyde d'azote était obtenu par déflagration en vase clos de 6 p. de nitre et de 1 p. de charbon de bois. Mais la présence des chlorures dans les eaux-mères, au contact de l'acide azotique formé, donne lieu à la production d'eau régale qui vient entraver la marche de la réaction.

Préparation de l'iode pur. — Pour obtenir de l'iode *chimiquement pur*, Millon a indiqué la méthode suivante : on dissout l'iodure de po-

tassium dans l'eau, on fait passer dans le soluté un courant de chlore jusqu'à ce que l'iode se soit redissous, et on mélange le soluté avec trois fois au moins la quantité d'iodure de potassium employé primitivement. L'iode se précipite ; il ne reste plus qu'à le laver et le sécher.

D'après M. Stas, l'iode très-pur s'obtient en abandonnant l'iodure d'azote bien lavé à la décomposition spontanée dans une grande masse d'eau chauffée à 60 ou 65°. Cette décomposition a lieu avec effervescence et doit finalement être terminée à 100°. Le dépôt est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau, puis distillé avec de l'eau : l'iode passe tout-à-fait pur ; on le recueille et on le sèche. L'iode ainsi obtenu jouit de propriétés particulières.

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — COMBINAISONS AVEC LES MÉTALLOÏDES ET LES MÉTAUX. — ACTION SUR QUELQUES COMPOSÉS MINÉRAUX.

I. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'iode obtenu par sublimation est en paillettes ou en lames cristallines, fragiles, brillantes, d'un bleu grisâtre foncé. Pour l'obtenir en cristaux volumineux, on abandonne dans un vase imparfaitement fermé un soluté concentré d'iode dans l'acide iodhydrique. Obtenus par sublimation ou par dissolution, ces cristaux ont toujours la même forme : ce sont des octaèdres aigus à base rhombe et fortement aplatis (1). L'iode est dichroïque : par réfraction, sa couleur intérieure est orangée; par réflexion, il a un aspect métallique et sa couleur superficielle est violette. La lumière qui produit cette coloration est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence comme pour la tourmaline (2). On peut constater cette propriété sur l'iode obtenu par évaporation de sa solution éthérée; il forme alors des cristaux transparents agrégés comme des feuilles de fougère (3).

(1) Mistcherlich. — Annales de physique et de chimie (3), t. 46, p. 301.
(2) Haidinger — Même recueil (3), t. 42, p, 252.
(3) Joergensen. — Bulletin de la Société chimique, 1870 (1) p. 182.

Son odeur est forte, suffocante, rappelant un peu celle du chlore. Saveur très-âcre et persistante. L'iode fond à 107° en formant un liquide presque noir; pendant sa cristallisation, il présente une température constante de 113°,6. Il bout à 175° en produisant des vapeurs d'un très-beau violet. Ces vapeurs possèdent une tension très-sensible à la température ordinaire. D'après des expériences récentes de M. Salet (1), la vapeur d'iode chauffée dans un tube fermé, émet des radiations d'un rouge étincelant. Sa densité de vapeur = 8,716; elle est plus forte que celle de tous les gaz connus. Un litre de cette vapeur pèse 11 gr. 32. La densité de l'iode à 15° = 4,946. Sa chaleur spécifique = 0,05412. Son équivalent est exactement 127 *(Dumas)* 126,857 *(Stas).*

D'après M. Stas, l'iode très-pur obtenu par décomposition de l'iodure d'azote est noir à l'état liquide et à l'état solide. Sa vapeur saturée est d'un bleu intense. Il fond vers 115° et ne bout pas encore à 200°. Il paraît représenter un état isomérique.

L'iode est très-peu soluble dans l'eau 1/7000e (11 à 12 cgr. par litre); cependant il communique à ce fluide une couleur ambrée. Exposée à la lumière, cette solution s'altère à la longue en donnant de l'acide iodhydrique. Cette décomposition explique pourquoi l'eau iodée exposée au soleil en présence d'un excès d'iode, se colore davantage; l'acide iodhydrique formé facilite la dissolution d'une nouvelle quantité du métalloïde. Il est très-soluble dans l'alcool, l'éther, qui prennent une teinte brun foncé. Le sulfure de carbone, la benzine, le naphte, le chloroforme le dissolvent en prenant une teinte violette fort belle. Ce métalloïde se dissout abondamment dans les solutions d'acide iodhydrique et d'iodures des métaux alcalins. Sa dissolution dans l'iodure de potassium porte le nom d'*iodure ioduré.* Les chlorures, les brômures alcalins, le sulfate et le chlorure d'ammonium augmentent aussi sa solubilité dans l'eau.

L'iode libre, dans quelque liquide qu'il se trouve dissous, est précipité par le carbone qui le fixe à la surface de ses molécules. C'est le noir de fumée calciné qui paraît posséder ce pouvoir précipitant au

(1) Comptes rendus de l'Institut, t. 74 p. 1249.

plus haut degré. Le charbon qui a servi à précipiter ce corps le retient à sa surface avec ténacité, de même qu'une étoffe retient la matière colorante. L'adhérence entre ces deux corps est tellement puissante que, par une forte chaleur, ce charbon ne laisse échapper que de légères traces d'iode. Le chlore lui-même ne l'enlève pas au carbone, même par l'intermédiaire de la chaleur. L'eau froide ou chaude n'enlève pas au carbone la moindre trace d'iode ; il en est de même de l'alcool. Mais, au contraire, le charbon cède facilement cette substance à une solution de potasse ou à une solution de sulfate ferreux contenant de l'oxyde de fer en suspension.

Ces curieuses propriétés absorbantes du charbon vis-à-vis de l'iode avaient déjà été signalées par Berzélius ; elles ont été mises à profit par M. Béchi, de Florence, pour extraire l'iode contenu dans les eaux minérales (1).

L'iode a une opacité considérable ; les lamelles cristallines qui se forment sous le microscope avec une épaisseur moindre qu'un demi-millième de millimètre n'ont aucune translucidité. Sa dissolution dans le sulfure de carbone est suffisamment opaque pour arrêter la lumière du soleil en plein midi. Chose étonnante, cette dissolution qui jouit de la propriété d'intercepter complétement les rayons lumineux et visibles, se laisse au contraire traverser par tous les rayons calorifiques et invisibles. L'iode a donc un pouvoir diathermique très-considérable ; aussi sa poudre n'absorbe pas de chaleur rayonnante. Cette dernière se réfléchit entièrement sur les surfaces limites des particules (2).

L'iode colore la peau en jaune, mais cette coloration disparaît spontanément au bout de peu de temps. Il détruit les matières colorantes végétales, mais avec beaucoup moins d'énergie que le chlore et le brôme. A la température ordinaire, la couleur d'une dissolution d'indigo n'est détruite qu'au bout d'un temps fort long par l'iode en suspension dans l'eau : à chaud la décoloration est rapide. Le papier de tournesol n'est pas blanchi à froid par l'iode en solution aqueuse ou alcoolique.

(1) Journal de pharmacie et de chimie (3) t. 20, p. 7.

(2) Tyndall. — Chaleur et froid (1867), p. 118.

L'iode réagit sur plusieurs substances organiques, notamment sur l'amidon avec lequel il forme un composé bleu particulier connu sous le nom d'*iodure d'amidon*. Ce composé bleu n'est pas soluble dans l'eau qui retient en dissolution des sels et des acides ; il est en partie soluble dans l'eau pure. La belle liqueur bleue ainsi obtenue présente un phénomène singulier : chauffée à 60 ou 65° elle se décolore, mais après refroidissement la coloration bleue reparaît. Cependant, si l'on chauffe trop fortement ou si l'on fait bouillir quelque temps, la couleur bleue ne reparaît plus par refroidissement, soit parce que l'iode s'est en partie volatilisé, soit aussi parce qu'il est transformé en acide iodhydrique. La plupart des chimistes considèrent aujourd'hui ce composé comme de l'amidon dont les couches sont imprégnées physiquement d'iode. D'après M. Personne (1), l'iodure d'amidon est une sorte de laque qui se décolore à l'ébullition parce qu'alors l'amidon devient soluble et n'es tp s imprégné par l'iode. L'iodure d'amidon sec et soluble ne se décolore pas à 100° et 160°; son iode est enlevé par tous les dissolvants, alcool, éther, sulfure de carbone et même par un simple courant d'air.

II. — PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Comme élément chimique, l'iode possède des propriétés très-remarquables. Quoique très-analogue au chlore et au brôme, corps halogènes, à la famille desquels il appartient, il montre cependant quelques différences très-dignes d'être citées. Son action est beaucoup moins énergique et a même un certain caractère d'originalité. C'est ainsi, pour ne citer qu'un exemple, qu'il ne forme jamais de produits de substitution en réagissant directement sur les corps organiques.

Avant de retracer l'histoire chimique de cet élément, nous croyons indispensable de donner quelques détails sur les phénomènes thermiques qui se produisent dans ses combinaisons.

(1) Comptes rendus de l'Institut, t. 61, p. 993.

Si nous cherchons à comparer les trois éléments, chlore gazeux, brôme liquide, iode solide, nous voyons de suite que cette comparaison ne peut être faite sous la forme qu'ils affectent à la température ordinaire. En effet, d'après Clausius (1), « les gaz diffèrent des liquides « par la nature et l'énergie du mouvement dont leurs molécules sont « animées. Les liquides diffèrent des solides de la même manière ; et « ceux-ci, pour se constituer de façon à résister aux actions mécani- « ques qui les sollicitent, n'ont besoin que de pouvoir orienter leurs « molécules au moment de leur formation et sans doute de fixer ou de « rendre latente à ce moment une certaine quantité de chaleur dépensée « pour ce travail. » L'iode, en se constituant à l'état solide, en groupant ses molécules, a effectué un certain travail pour lequel il a consommé une certaine quantité de chaleur. Afin de lui rendre l'état gazeux, c'est-à-dire de restituer à ses molécules l'énergie de leurs mouvements, il est nécessaire de lui rendre de la chaleur. D'après les expériences de M. Berthelot, une molécule d'iode I^2 absorbe 6100 calories pour être réduite à l'état de vapeurs (4 volumes), occupant le même volume qu'une molécule de vapeur d'eau H^2O^2.

Il résulte de ces faits qu'il est nécessaire de comparer les corps sous le même état, c'est-à-dire à l'état de gaz parfaits et à une température telle que la chaleur développée dans une combinaison devienne indépendante de la température. Dans de telles conditions, la quantité de chaleur dégagée est appelée *chaleur atomique de combinaison.*

Les différences qui séparent l'iode du chlore et du brôme apparaissent dans les composés les plus simples, dans leurs combinaisons avec l'hydrogène, par exemple. Tandis que le chlore se combine facilement avec l'hydrogène, l'acide iodhydrique se décompose sous les plus faibles influences en hydrogène et en iode.

Les phénomènes thermiques rendent parfaitement compte de ces différences.

D'après les déterminations de M. Berthelot (2), la formation du gaz

(1) H. Deville. — Leçons faites à la Société chimique (1864), p. 19.

(2) Berthelot. — Annales de physique et de chimie (4), t. 20 p. 453.

iodhydrique (HI = 128 gr., 1 équivalent) vers 200°, au moyen des éléments gazeux, dégage de la chaleur représentée par + 800 calories. Sa décomposition, en supposant que l'iode prenne l'état gazeux, absorbe donc une quantité de chaleur égale à — 800 calories.

La décomposition du gaz chlorhydrique, en ses éléments gazeux, absorbe environ 23800 calories pour 1 équivalent HCl = 36 gr. 5, soit vers 200° — 24000 calories.

La décomposition du gaz bromhydrique en ses éléments gazeux absorbe 12600 calories pour HBr = 81 gr. vers 200°.

Ces chiffres expliquent pourquoi l'acide iodhydrique gazeux est plus facile à décomposer que les autres hydracides, soit par la lumière, soit par la chaleur, soit par les réactifs. Les moindres changements survenus dans l'état solide, liquide ou gazeux des corps mis en présence de cet hydracide peuvent déterminer une réaction, en fournissant le petit travail positif (800 calories) qui doit être exécuté pour opérer la décomposition de l'acide iodhydrique.

Ces trois métalloïdes étant toujours sous des états analogues, si on les combine successivement à chacun des métaux, on remarque que la chaleur dégagée par un équivalent de chlore fixé est toujours plus grande que celle que dégage un équivalent de brôme et surtout un équivalent d'iode ; l'ordre des affinités est donc aussi l'ordre calorimétrique. Or, on sait que les composés obtenus avec des éléments comparables sont d'autant plus stables, toutes choses égales d'ailleurs, que la quantité de chaleur dégagée dans leur formation a été plus grande : il en résulte que les iodures sont plus faciles à décomposer que les chlorures et les brômures correspondants, parce qu'il faut dépenser un travail moins considérable pour restituer à leurs éléments l'énergie qui les constitue à l'état de liberté. Cependant l'acide iodhydrique attaque en général les composés chlorés et brômés, soit minéraux, soit organiques, il en déplace le chlore et le brôme sous forme d'hydracides. C'est ainsi que sous son influence, les chlorures minéraux, chlorures d'argent, de potassium, etc., sont transformés en iodures avec dégagement de gaz chlorhydrique. Pour comprendre cette action, il faut se rappeler que, dans un système de corps mis en présence, la réaction qui

se produit est celle dans laquelle la quantité de chaleur dégagée est la plus considérable. Ainsi, le chlorure d'argent est décomposé par l'acide iodhydrique, parce que la quantité de chaleur dégagée par la formation des deux premiers corps $AgCl$ et HI est inférieure à celle qui se dégage par la production de AgI et de HCl. C'est pour la même raison que l'acide iodhydrique transforme le chlorure de potassium en iodure de potassium et en acide chlorhydrique.

$$\underbrace{AgCl + HI}_{\text{quantité de chaleur dégagée}} = \underbrace{AgI + HCl}_{\text{quantité de chaleur dégagée}} \; ; \; \underbrace{KCl + HI}_{\text{quantité de chaleur produite}} = \underbrace{KI + HCl}_{\text{quantité de chaleur produite}}$$

quantité de chaleur dégagée < quantité de chaleur dégagée ; quantité de chaleur produite < quantité de chaleur produite

Tous les chlorures sont ainsi transformés en iodures par l'action de cet hydracide excepté le chlorure mercurique $HgCl$; aussi ce corps est-il employé pour opérer la substitution inverse, c'est-à-dire pour transformer les composés iodés en composés chlorés.

Ces quelques notions de thermochimie nous permettront de comprendre plus facilement l'action particulière exercée par l'iode et les composés iodés sur les substances organiques, ainsi que la formation des composés iodo-substitués.

III. — COMBINAISONS AVEC LES MÉTALLOÏDES ET LES MÉTAUX.

Les combinaisons de l'iode avec les métalloïdes et les métaux sont fort nombreuses. Tantôt il s'unit directement à eux, surtout sous l'influence de la chaleur ou par l'intermédiaire d'un dissolvant, le sulfure de carbone, par exemple ; tantôt au contraire, ces combinaisons ne s'obtiennent que par voie indirecte.

Combinaison avec l'hydrogène. — L'iode et l'hydrogène n'ont aucune action à la température ordinaire, même sous l'influence de la lumière solaire, mais au contact immédiat d'une température rouge, au-dessus de 440°, les deux éléments se combinent en formant *l'acide iodhydrique*, gaz incolore très-soluble dans l'eau (*Gay-Lussac*). D'après M. Hauteeuille, les deux gaz qui ne se combinent pas sensiblement à la pression ordinaire, entrent en combinaison quand on les chauffe sous pression.

La mousse de platine jouit de la propriété de déterminer la combinaison de ces deux éléments vers 200° (*Corenwinder*). M. Hautefeuille a montré que cette combinaison a lieu d'une manière partielle seulement ; la proportion des éléments restés libres est égale à celle qui se sépare lorsqu'on fait passer du gaz iodhydrique à la même température sur cette mousse de platine.

Combinaisons avec l'oxygène. — L'oxygène n'a aucune action sur l'iode, même à une haute température. Les composés que forment ces deux corps s'obtiennent d'une manière indirecte. Ce sont :
l'acide hypoiodeux IHO^2 ; *l'acide iodeux* IHO^4 ; *l'anhydride hypoiodique* ou *peroxyde d'iode* (Millon) I^2O^8 ; *l'acide iodique* (Davy) IHO^6 et son *anhydride* I^2O^{10} ; *l'acide hyperiodique* (Magnus et Ammermuller) IHO^8 et son *anhydride* I^2O^{14}.

Les sels formés par les deux premiers acides paraissent exister ; mais ils sont très-instables et partant peu connus. L'acide iodique IHO^6 seul a quelque importance : c'est un oxydant très-énergique ; il cède facilement son oxygène dans les circonstances les plus diverses.

Combinaisons avec le soufre. — On connaît plusieurs combinaisons de l'iode avec le soufre. Ces deux corps s'unissent sous l'influence de la chaleur et forment un composé brun, fusible au bain-Marie, dont la nature est douteuse. Il perd en effet son iode avec la plus grande facilité, soit par une température de 80 à 100°, soit par un traitement avec le sulfure de carbone et il reste du soufre amorphe et insoluble (1).

Lorsqu'on dissout dans le sulfure de carbone 1 équivalent de soufre et 3 équivalents d'iode et qu'on laisse évaporer le dissolvant, on obtient des prismes rhomboïdaux d'un iodure de soufre défini SI^3, qui ressemblent à ceux de l'iode (*Landolt, Lamers*).

D'un autre côté, en faisant réagir le chlorure de soufre S^2Cl sur

(1) Berthelot. — Annales de physique et de chimie (3), t. 49, p. 454.

l'éther iodhydrique C^4H^5I, on a obtenu de l'iodure de soufre S^2I, en beaux cristaux tabulaires *(Güthrie)* (1).

Combinaisons avec le chlore. — Le chlore et l'iode forment plusieurs combinaisons : Le protochlorure ICl, liquide huileux, jaune-rougeâtre qui s'obtient en traitant l'iode par l'eau régale concentrée et enlevant le produit formé au moyen de l'éther. — Il existe aussi un protochlorure d'iode solide, cristallisé en longs prismes rouges, fusibles à 25°. M. Schützenberger a montré que ces deux corps sont identiques. Si on fait passer un courant de chlore sec sur de l'iode, celui-ci se liquéfie avec dégagement de chaleur. En distillant et en ne recueillant que ce qui passe à 101°, on obtient un liquide qui se concrète à 10°, avec élévation de température, en beaux cristaux rouges ; si le produit distillé est enfermé dans un ballon scellé, il ne cristallise pas, même par refroidissement à — 6° ; seulement si l'on brise la pointe, la solidification a lieu aussitôt. Le chlorure d'iode présente donc très-facilement un état de surfusion.

Le perchlorure d'iode ICl^3 se forme par l'action d'un excès de chlore sec sur l'iode. Ce dernier se transforme d'abord en un liquide brun, puis en une masse solide, jaune, cristalline.

Combinaisons avec le phosphore. — Quand on chauffe du phosphore avec une trace d'iode, il se change en phosphore rouge (*Brodie*). Outre cette action très-curieuse, l'iode forme avec le phosphore deux combinaisons ; l'une correspond à la formule PhI^2, l'autre à la formule PhI^3 (2). Ces deux corps s'obtiennent en faisant dissoudre dans le sulfure de carbone les deux éléments, phosphore et iode, dans le rapport de leurs équivalents.

Le biiodure PhI^2 est en beaux cristaux prismatiques, très-aplatis, d'un beau rouge orangé clair.

Le triodure PhI^3 est en lames hexagonales assez confuses, d'un rouge

(1) Journal de pharmacie et de chimie (3), t. 42, p. 533.

(2) Corenwinder. — Annales de physique et de chimie (3), t. 30, p. 248.

foncé. Tous deux se décomposent par l'eau en acide iodhydrique et en acide phosphoreux ; en même temps il se forme toujours du phosphore rouge. $PhI^3 + 3\,H^2O^2 = 3\,HI + PhH^3O^6$.

COMBINAISONS AVEC L'ARSENIC ET L'ANTIMOINE. — Sous l'influence de la chaleur, l'iode se combine à l'arsenic et à l'antimoine. Avec l'iode dissous dans le sulfure de carbone, cette combinaison s'opère à la température ordinaire (1). L'iodure d'arsenic AsI^3 et l'iodure d'antimoine SbI^3 sont tous deux solubles dans le sulfure de carbone et cristallisables. Ils sont inaltérables à l'air, isomorphes, et constituent de belles lames rouges appartenant au système rhomboèdrique.

COMBINAISONS AVEC LE SILICIUM. — En faisant réagir l'iode sur le silicium en excès, chauffé au rouge dans un courant d'oxyde de carbone, M. Friedel a réussi à préparer l'iodure de silicium Si^2I^4, cristallisé en octaèdres réguliers, incolores, très-solubles dans le sulfure de carbone, facilement décomposés par l'humidité de l'air (2).

Ce composé, chauffé vers 300° avec de l'argent très-divisé et parfaitement sec, se change en un nouveau composé Si^4I^6.

COMBINAISON AVEC LE CYANOGÈNE. — Ces deux corps ne se combinent qu'à l'état naissant : si on fait réagir l'iode sur le cyanure de mercure, il se produit, sous l'influence de la chaleur, de l'iodure de cyanogène C^2AzI, en longues aiguilles très-fines qui se groupent en flocons neigeux.

COMBINAISON AVEC L'AMMONIAQUE. — Il existe un composé remarquable obtenu d'abord par Courtois et désigné sous le nom d'*iodure d'azote*. Ce corps s'obtient en traitant l'iode pulvérisé par 15 ou 20 fois son poids d'ammoniaque liquide; il se forme une poudre noire qui, lorsqu'elle est sèche, détone par le plus léger frottement. D'après les recherches

(1) NICKLÈS. — Répertoire de chimie pure, t. 1, p. 366.
(2) FRIEDEL. — Leçon faite à la Société chimique (1868).

de M. Bunsen, ce corps n'est pas l'iodure d'azote AzI^3, mais une combinaison de cet iodure avec l'ammoniaque, véritable iodamine AzI^3, AzH^3 (*Bunsen*) (1).

L'iodure d'azote bien lavé et abandonné à la décomposition spontanée, dans une grande masse d'eau chauffée à 60 ou 65°, donne de l'iode très-pur et qui jouit de propriétés particulières (*Stas*).

Combinaisons avec les métaux. — L'iode se combine à peu près à tous les métaux en formant des iodures, sels haloïdes, isomorphes avec les chlorures. A part les iodures de fer, de zinc et de mercure qui s'obtiennent directement, tous les autres se préparent par double décomposition. Les iodures alcalins et alcalino-terreux s'obtiennent généralement en faisant réagir l'iode sur les oxydes de ces métaux. Cette réaction donne lieu en même temps à la formation d'iodates.

$$6I + 6KHO^2 = 5KI + KIO^6 + 3H^2O^2.$$

Avant d'arriver à ce terme, la solution est jaunâtre, douée de pouvoir décolorant, d'une odeur safranée particulière, et bleuissant l'amidon même en présence d'un grand excès de potasse. On admet qu'elle renferme alors un *hypoiodite alcalin* IMO^2. Cet hypoiodite très-instable se transformerait rapidement en iodure et en iodate (2).

$$3IKO^2 = 2KI + IKO^6.$$

Les iodures alcalins ont une grande tendance à former des sels doubles avec les iodures métalliques. Telles sont les combinaisons formées par l'iodure de potassium avec l'iodure de plomb, de mercure, etc., combinaisons étudiées autrefois par Polydore Boullay (3).

L'iodure de plomb est un beau précipité jaune; par le refroidissement de sa solution saturée à chaud, il se dépose en paillettes hexagonales d'un jaune d'or, et douées d'un éclat magnifique. L'iodure de plomb est dichroïque; sa couleur intérieure est jaune-citron, sa cou-

(1) Annales de physique et de chimie (3), t. 39, p. 74.
(2) Schoenbein. — Répertoire de chimie pure, t. 4, p. 289 et t. 5, p. 194.
(3) Annales de physique et de chimie (2), t. 34, p. 337.

leur superficielle est bleue; sous de grandes incidences cette coloration passe au violet et même au rose (1). On a signalé aussi des combinaisons d'iode et de plomb de couleur variable, bleue, verte, rouge violacée. Ces corps paraissent être des combinaisons d'iodure de plomb avec de l'oxyde et du carbonate de plomb (2).

L'iodure mercurique HgI est un beau précipité rouge écarlate. Il se dissout en très-grande quantité dans une dissolution bouillante d'iodure de potassium; par le refroidissement, il se dépose en beaux cristaux rouges qui sont des octaèdres aigus à base carrée.

L'iodure mercurique est un des exemples les plus curieux de dimorphisme. Il fond facilement en un liquide jaune foncé qui, par refroidissement, se prend en une masse jaune. A une température plus élevée, il se volatilise et se condense en beaux cristaux jaunes qui sont des prismes rhomboïdaux droits. Ces cristaux conservent souvent leur couleur même après le refroidissement; mais il suffit de les frotter ou de les toucher avec une baguette de verre, pour qu'à l'instant même ils deviennent rouges, d'abord au point de contact, puis dans toute la masse. Ce changement moléculaire est accompagné d'un dégagement sensible de chaleur (3).

L'iodure d'argent présente un phénomène fort singulier. Au lieu de se dilater par la chaleur comme les autres corps, cet iodure, soit fondu, soit cristallisé, se contracte presque uniformément lorsqu'on le chauffe. Ordinairement les corps se contractent par la combinaison; au contraire, l'iodure d'argent occupe un volume supérieur à la somme des volumes constituants. Cependant rien de pareil n'arrive pour le chlorure et le bromure d'argent (4).

IV. — ACTION SUR QUELQUES COMPOSÉS MINÉRAUX.

L'iode réagit sur l'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins, en for-

(1) Haidinger. — Annales de physique et de chimie (3), t. 42, p. 253.
(2) Filhol. — Journal de pharmacie et de chimie (3), t. 6, p. 418.
(3) Annales de physique et chimie (3), t. 55, p. 122.
(4) H. Deville. — Leçon faite à la Société chimique (1866).

mant un iodure avec dépôt de soufre. C'est l'application de cette réaction qui sert à l'analyse des eaux sulfureuses, d'après la méthode de Dupasquier. L'étude de l'action de ce métalloïde sur les sulfures insolubles a été reprise récemment. MM. Filhol et Mellier (1) ont fait agir sur ces corps l'iode en dissolution dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone. Toujours le soufre est déplacé : l'action est très-vive avec les sulfures artificiels et divisés; elle est beaucoup plus lente avec les sulfures naturels; cependant on observe une élévation de température assez sensible. Sous l'influence de la chaleur, l'iode chasse aussi le soufre; en chauffant ce corps avec du sulfure de bismuth BiS^3, on obtient de l'iodure de bismuth BiI^3 en lames cristallines noires (*Schneider*).

En présence de l'eau, l'iode joue le rôle de corps oxydant vis-à-vis de certains corps qui n'ont pas atteint leur maximum d'oxygénation : telle est son action sur les acides sulfureux et arsénieux ainsi que sur leurs sels. Dans la réaction, l'eau est décomposée; l'oxygène fait passer l'acide à un degré d'oxydation supérieur, tandis que son hydrogène s'unit à l'iode pour former de l'acide iodhydrique.

$$S^2O^4,H^2O^2 + I^2 + H^2O^2 = 2HI + S^2O^6,H^2O^2.$$

Il est nécessaire d'opérer avec des liqueurs étendues, autrement une réaction inverse pourrait s'établir : l'acide iodhydrique, corps essentiellement réducteur, ramènerait l'acide à un degré inférieur d'oxydation avec production d'iode libre.

$$AsO^5,3HO + 2HI = 2H^2O^2 + I^2 + AsO^3,HO.$$

L'iode décompose l'hyposulfite de soude; il se fait de l'iodure de sodium et du tétrathionate de soude (***Fordos et Gélis***).

$$\underbrace{2(S^2O^2,NaO)}_{\text{hyposulfite de soude}} + I = \underbrace{NaI + S^4O^5,NaO}_{\text{tétrathionate de soude.}}$$

Lorsqu'on ajoute de l'iode à une solution étendue de cyanure de potassium; le sel est décomposé et il se fait de l'iodure de potassium et de l'iodure de cyanogène. Si le cyanure est en solution très-concentrée, il

(1) Comptes rendus de l'Institut (1868), t. 67, p. 1199.

se forme instantanément de l'*iodocyanure* K Cy I^2, en cristaux aiguillés, incolores, d'une grande finesse (*Langlois*).

L'iode réagit énergiquement sur le chloramidure de mercure (*chlorure de dimercurammonium*) (AzH^2Hg^2) Cl. Si l'on triture ces deux corps à sec, il se fait de l'iodure mercurique rouge. Si on fait intervenir l'alcool, au bout d'une demi-heure, une violente détonation se produit par l'explosion de l'iodure d'azote formé (*Schwarzenbach*).

L'iode sec décompose l'azotate d'argent sec et il se dégage de l'anhydride azotique Az^2O^{10}. Si l'iode est en dissolution alcoolique, il transforme l'azotate d'argent en iodure et en iodate et l'acide azotique devient libre (*Weltzien*). M. Naquet a constaté la même action en opérant en présence de l'eau.

Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène arsenié AsH^3 ou de l'hydrogène antimonié SbH^3 sur l'iode, on obtient les iodures d'arsenic AsI^3 et d'antimoine SbI^3. Cette facilité de combinaison peut fournir une application utile dans les recherches toxicologiques, en recourant à l'appareil de Marsh. On déprime légèrement le tube qui d'ordinaire sert à la production des anneaux et on y place une petite parcelle d'iode ; on chauffe très-légèrement de manière que l'iode volatilisé vienne, par la condensation de ses vapeurs, tapisser les parois : lorsque le tube est encore un peu tiède, on y fait passer le courant de gaz. Si celui-ci renferme de l'hydrogène arsénié, la réaction commence aussitôt et l'iode se borde d'un liseré jaune, qui atteint peu à peu 3 ou 4 cm. de longueur : l'iode disparaît complétement.

Avec l'hydrogène antimonié, la réaction est moins manifeste; tout l'iode s'accumule pour former un large anneau foncé passant peu à peu au brun du côté qui regarde la partie effilée du tube, et au jaune orangé du côté de l'appareil. Cet anneau ne s'étend pas et l'iode n'est pas entièrement transformé.

L'iodure d'arsenic jaune chauffé se transforme en iodure rouge avec dégagement d'iode, tandis qu'une autre partie se volatilise en donnant des vapeurs jaunes que l'on peut condenser.

L'iodure d'antimoine dégage des vapeurs rouges et laisse un peu d'antimoine réduit.

Cet essai est très-simple et la réaction est extrêmement sensible (1).

En parlant de l'action de l'iode sur le soufre et le phosphore, nous avons signalé cette aptitude modificatrice en vertu de laquelle une petite quantité de cet élément change si aisément le phosphore ordinaire en phosphore rouge et le soufre fondu en soufre insoluble. L'iode paraît se combiner d'abord à ces substances; il y a un dégagement de chaleur qui modifie l'état du corps et le change en polymère; puis, la combinaison se défait pour se refaire plus loin et ainsi de suite de proche en proche. Quoiqu'il en soit, par suite de ce dégagement de chaleur, ces métalloïdes éprouvent une modification qui représenterait en réalité un état polymérique. Le phosphore rouge ne diffère essentiellement du phosphore ordinaire que par une quantité moindre de chaleur totale; en donnant de la chaleur au phosphore rouge, on le transforme en phosphore blanc. C'est la loi ordinaire des corps polymères (2); leur formation a lieu en général avec un dégagement de chaleur résultant de la saturation réciproque des molécules qui se combinent entre elles et de l'accroissement de stabilité relative du composé résultant.

Cette aptitude modificatrice que possède l'iode se manifeste aussi à l'égard d'un autre métalloïde, le carbone, lorsqu'il est à l'état naissant. M. Berthelot (3) a en effet montré que le charbon, obtenu par la décomposition de l'éther iodhydrique dans un tube rouge, renferme une quantité considérable de graphite, analogue au graphite électrique, qui représente un certain état polymérique du carbone. C'est, comme nous le verrons bientôt, un rôle analogue que joue l'iode vis-à-vis de certains carbures pyrogénés qu'il transforme en corps polymères.

(1) Comptes rendus de l'Institut (1868), t. 67, p. 56.
(2) Berthelot. — Annales de physique et de chimie (4), t. 6, p. 343 et 384.
(3) Berthelot. — Bulletin de la Société chimique, 1869 (2), p. 20.

CHAPITRE IV

ACTION DE L'IODE SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES.

MÉTHODES DE FORMATION DE LEURS DÉRIVÉS IODÉS.

PREMIÈRE PARTIE

Action de l'iode sur les composés organiques.

L'action de l'iode sur les matières organiques est très-digne de remarque. Tandis que le chlore et le brôme attaquent la plupart des composés organiques en donnant naissance soit à des produits d'addition, soit à des dérivés de substitution, l'iode au contraire exerce une action toute spéciale.

Au-dessous de 200°, ou bien il n'agit pas, ou bien il donne naissance à des produits d'addition. Sous son influence, certains carbures d'hydrogène sont transformés en corps polymères. En tous cas, jamais il ne forme de produits de substitution sans le concours d'une énergie étrangère. Si l'on élève la température vers 200°, l'iode détermine des actions réductrices par suite de la formation d'acide iodhydrique, et donne lieu à la production de matières charbonneuses.

I. L'iode peut s'unir directement avec certains carbures d'hydrogène non saturés. Tels sont les iodures formés par l'éthylène, l'acétylène, le propylène, l'allyle.

$$C^4H^4 + I^2 = \underbrace{C^4H^4I^2}_{\text{iodure d'éthylène}} \ (\textit{Faraday});\ C^4H^2 + I^2 = \underbrace{C^4H^2I^2}_{\text{iodure d'acétylène}} \ (\textit{Berthelot});$$

$$C^6H^6 + I^2 = \underbrace{C^6H^6I^2}_{\text{iodure de propylène}} \ (\textit{Berthelot});\ C^{12}H^{10} + (I^2)^2 = \underbrace{C^{12}H^{10}I^4}_{\text{biiodure d'allyle}} \ (\textit{Berthelot}).$$

Ces combinaisons s'opèrent en exposant le mélange des deux corps à la lumière solaire ou en chauffant au bain-marie à 50° ou 60°, 100° au plus. Cette méthode est générale pour les carbures de la série $C^{2n}H^{2n}$ à équivalent peu élevé; elle permet surtout d'isoler l'éthylène C^4H^4 des carbures analogues, car leurs iodures se forment avec plus de lenteur et se détruisent beaucoup plus facilement sous l'influence de la chaleur employée dans la réaction (1).

Quelquefois la combinaison s'op re beaucoup plus facilement en employant l'iode dissous dans le sulfure de carbone ou dans l'iodure de potassium.

$$C^6H^4 + I^2 = \underbrace{C^6H^4I^2}_{\text{iodure d'allylène}} \ (\textit{Oppenheim})\ (2).$$

En traitant l'acétylure d'argent par une solution éthérée d'iode, M. Max-Bérend a obtenu un corps $C^8H^2I^4$ qui paraît être une combinaison de (C^4HI, C^4HI, I^2) (3).

Lorsqu'on traite l'allylénure d'argent par une solution d'iodure de potassium ioduré, on obtient l'allylène iodé C^6H^3I, qui fixe de suite de l'iode en donnant C^6H^3I,I^2 (*iodure d'allylène iodé*).

Tous ces iodures sont peu stables; traités à l'ébullition par une solution alcoolique de potasse, ils laissent dégager le carbure : cependant l'éthylène et l'acétylène donnent une petite quantité de dérivés substitués : C^4H^3I (*éthylène iodé*); C^4HI (*acétylène iodé*)?

(1) Berthelot. — Annales de physique et de chimie (3), t. 53, p. 165.
(2) Bulletin de la Société chimique (1864) (2), p. 8.
(3) Max-Bérend. — Annales de physique et de chimie (4), t. 6, p. 499.

II. Dans la plupart des cas, en agissant sur les carbures, l'iode donne lieu non-seulement à des polymères, mais aussi à la formation d'acide iodhydrique et de produits iodés particuliers.

L'attaque du térébenthène et des carbures isomériques par l'iode est extrêmement violente, quelquefois explosive : il se produit beaucoup de chaleur et il se forme des vapeurs violettes et jaunes et une grande quantité d'acide iodhydrique. Le résidu est une huile épaisse, en partie résinifiée, formée de corps polymères et sans doute de produits de substitution de nature spéciale. C'est ainsi que se comporte l'iode avec les essences de térébenthine, de genièvre, de sabine, de citron, de romarin. L'essence de lavande pure se distingue par la fulmination violente qu'elle produit et par l'odeur balsamique du résidu : l'essence commerciale ne fulmine pas.

Si on modère l'action de l'iode, une partie du carbure seule est détruite, il se fait de l'acide iodhydrique qui se combine au carbure non attaqué. Telle est l'action ménagée de l'iode sur l'essence de Cajeput, on obtient l'*iodhydrate de Cajeputène hydraté* $(C^{20}H^{16},HI)^2,H^2O^2$ (1).

L'iode libre est sans action sur la benzine et le toluène même bouillants, et en général sur les carbures forméniques $C^{2n}H^{2n+2}$, éthyléniques supérieurs $C^{2n}H^{2n}$, benzéniques $C^{2n}H^{2n-6}$, tandis qu'il attaque à froid le styrolène et plusieurs carbures contenus dans l'huile brute du goudron de houille et les change en polymères (2).

Ces faits peuvent être utilisés dans l'analyse. On dissout dans les carbures peu à peu et avec ménagement le tiers ou la moitié de leur poids d'iode et on chauffe légèrement. Au bout de quelque temps, on agite la masse avec une solution d'acide sulfureux. On soumet à la distillation, les carbures non attaqués reparaissent parmi les produits les plus volatils, tandis que la plupart des autres carbures sont détruits ou changés en produits fixes ou peu volatils.

L'iode se dissout abondamment dans le styrolène $C^{16}H^8$ en produisant un vif dégagement de chaleur et parfois un peu d'acide iodhydrique.

(1) Dictionnaire de chimie (Wurtz), t. I, p. 700.

(2) Berthelot. — Annales de physique et de chimie (4), t. 12, p. 162.

Si l'action a été suffisante, la masse ne contient plus de styrolène, mais à sa place un polymère incolore, de consistance résineuse, non identique au *métastyrolène* $C^{32}H^{16}$ (1).

L'anthracène pur $C^{28}H^{10}$ chauffé à feu nu avec l'iode est bientôt attaqué avec dégagement d'acide iodhydrique et formation d'une matière charbonneuse. A 100°, il agit déjà sur l'anthracène en produisant une matière brune insoluble, renfermant une certaine quantité d'iode en combinaison.

Le fluorène, nouveau carbure cristallisé des huiles lourdes, est attaqué par l'iode au bain-marie avec production d'hydracide et formation d'un dérivé polymérique charbonneux. L'acénaphtène $C^{24}H^{10}$ se comporte à l'égard de ce corps comme le styrolène, c'est-à-dire qu'il offre une certaine tendance à être changé en polymère; mais il résiste bien mieux que le styrolène (2).

Il résulte de ces faits que ces carbures éprouvent sous l'influence de cet élément une transformation qui donne naissance à des polymères de carbure ou à leurs dérivés.

L'action de l'iodure de potassium ioduré comme réactif vis-à-vis de certains carbures, permet de modérer l'action de l'iode et d'opérer certaines combinaisons. Telle est son action sur le styrolène; au bout de quelques instants, en étendant d'eau, on voit se séparer de l'*iodure de styrolène* $C^{16}H^{8}I^{2}$ en beaux cristaux : mais l'existence de ce corps est éphémère; au bout de quelques heures il se détruit en perdant son iode et en se changeant en un polymère résineux.

Ce réactif attaque également l'essence de térébenthine et divers carbures contenus dans les huiles légères de houille (avant leur purification par l'acide sulfurique concentré); il se forme ainsi des produits iodés et des polymères spéciaux.

Les essences d'anis, de fenouil, de badiane, d'estragon, qui contiennent un principe oxygéné, l'*anéthol* $C^{20}H^{12}O^{2}$, se transforment sous l'influence du même réactif en une masse blanche qui paraît identique avec l'*anisoïne*, produit polymérique de l'anéthol (3).

(1) BERTHELOT. — Bulletin de la Société chimique (1866) (2) p. 294.
(2) BERTHELOT. — Bulletin de la Société chimique, 1867 (2), p. 252.
(3) Répertoire de chimie pure, t. 2, p. 64.

Le rôle d'agent modificateur que l'iode manifeste à l'égard de divers corps et surtout de certains carbures pyrogénés rappelle donc les actions analogues qu'il exerce vis-à-vis du soufre et du phosphore. Cette action mérite d'autant plus d'être remarquée qu'elle ne saurait être rapprochée complétement de celle de l'acide sulfurique. Certains carbures, *styrolène*, *térébenthène*, sont en effet changés en polymères par ces deux agents; mais il en est d'autres qui sont modifiés par l'acide sulfurique et qui résistent à l'iode : tels sont l'*amylène et ses homologues supérieurs*. Au contraire divers carbures pyrogénés, *acénaphtène*, *anthracène*, modifiables par l'iode, se combinent purement et simplement avec l'acide sulfurique.

III. L'iode libre ne donne jamais de produits de substitution directe, sans le concours d'une énergie étrangère.

MM. Berthelot et Louguinine ont montré que, tandis que la substitution du chlore et du brôme à l'hydrogène avec formation d'hydracide dégage de la chaleur, au contraire la substitution de l'iode à l'hydrogène se produit avec absorption de chaleur (1). Il en résulte que cette substitution ne peut avoir lieu directement et qu'on est obligé pour préparer les composés iodés, ou d'avoir recours à la méthode des doubles décompositions, ou bien encore de faire intervenir une affinité étrangère.

De plus, M. Kékulé a fait voir que l'acide iodhydrique décompose avec la plus grande facilité les acides iodo-substitués et les transforme en composés hydrogénés par substitution inverse (2).

$$\underbrace{C^4H^3IO^4}_{\text{acide iodacétique}} + HI = I^2 + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{acide acétique}}$$

L'action exercée par l'acide iodhydrique sur les composés iodés est cause que l'iode ne peut donner lieu à des phénomènes de substitution. De tels phénomènes entraîneraient la production d'une quantité d'hydracide équivalente à la quantité d'iode substitué et dès lors le

(1) Comptes rendus de l'Institut (1869), t. 69, p. 636.

(2) Kékulé. — Bulletin de la Société chimique, 1864 (2), p. 365.

produit de substitution se détruirait à mesure qu'il prendrait naissance.

Cependant la substitution peut s'opérer sur certains corps, si l'on sature l'acide iodhydrique à mesure qu'il se forme. C'est ainsi qu'avec l'aniline, on obtient l'*iodaniline* $C^{12}H^6IAz$; mais en même temps il se fait de l'*iodhydrate d'aniline* $C^{12}H^7Az, HI$ (*Hoffmann*).

Ces cas de substitution sont extrêmement rares ; en général, il faut faire intervenir un composé qui, par son affinité pour l'hydrogène, enlève ce dernier corps, et l'iode se substitue alors à l'hydrogène enlevé.

Ainsi, lorsqu'on fait réagir sur la benzine $C^{12}H^6$, en vase clos et à 200°, un mélange d'iode et d'acide iodique, on obtient des dérivés de substitution de ce carbure (*Kékulé*).

$C^{12}H^5I$	$C^{12}H^4I^2$	$C^{12}H^3I^3$
benzine monoiodée	benzine biiodée	benzine triiodée

Dans ce cas, l'acide iodique, corps oxydant, enlève l'hydrogène à l'état d'eau et l'iode se substitue à l'hydrogène disparu.

La même substitution se produit avec le phénol et avec le nitrophénol par l'action de l'iode, en présence de l'acide iodique (1). On a ainsi préparé les dérivés suivants :

$C^{12}H^5IO^2$	$C^{12}H^4I^2O^2$	$C^{12}H^3I^2(AzO^4)O^2$	$C^{12}H^3I(AzO^4)^2O^2$
phénol monoiodé	phénol biiodé	nitrophénol biiodé	binitrophénol monoiodé

MM. Kolbe et Lautemann ont préparé des dérivés iodo-substitués de l'acide salicylique en faisant agir l'iode sur le salicylate de baryte bibasique. Il se forme ainsi :

$C^{14}H^5IO^6$	$C^{14}H^4I^2O^6$
acide salicylique monoiodé	acide salicylique biiodé.

Ces corps ne peuvent être séparés par cristallisation et ils se décomposent sous l'influence des carbonates alcalins (2).

Ces substitutions doivent être regardées comme des cas particuliers et qui ne se produisent qu'avec des corps relativement stables.

(1) KOERNER. — Bulletin de la société chimique, 1869 (1), p. 67.

(2) Annales de physique et de chimie (3), t 69, p. 383.

Enfin nous ajouterons que l'iode, en agissant sur un grand nombre de matières organiques en présence des alcalis carbonatés ou caustiques, altère profondément leur constitution en même temps qu'il donne naissance à un composé particulier de substitution : *le formène triiodé* ou *iodoforme* C^2HI^3.

Cette réaction se produit avec la plupart des alcools, des aldéhydes, et des acétones inférieurs de la série grasse, ainsi que sur une foule de substances susceptibles de leur donner naissance, telles que la dextrine, les gommes, le sucre de canne, la glucose, les matières albuminoïdes.

IV. L'iode libre, chauffé avec divers composés organiques, détermine certaines actions réductrices très-remarquables.

M. Berthelot les explique par la formation préalable de l'acide iodhydrique aux dépens de l'hydrogène d'une partie de ces composés ; mais en même temps l'iode détermine leur transformation polymérique, comme pour le styrolène et divers autres carbures, transformation qui est accompagnée de déshydratation quand elle a lieu sur les corps oxygénés.

Le concours de ces divers phénomènes, déshydratation, déshydrogénation partielle et polymérisation, finit par donner lieu à la production de matières charbonneuses aux dépens des corps mis en expérience (1).

Aucun composé organique ne résiste à l'action de l'iode libre au-dessus de 200°, pas même les carbures forméniques. Il se produit alors une certaine proportion de composé iodo-substitué ; mais cette production est corrélative avec la formation peu abondante de corps polymères oléagineux et surtout de matières charbonneuses (2).

L'action de l'iode sur les autres classes de composés organiques, alcools, aldéhydes, acides, éthers, etc., est entièrement semblable à celle qu'il exerce sur les carbures. C'est ainsi que chauffé à 200° avec l'anhydride acétique, aucune réaction ne se manifeste ; mais si la tem-

(1) et (2) Berthelot. — Annales de physique et de chimie (4), t. 20, p. 401 et 476.

pérature devient supérieure, il y a production d'acide iodhydrique et de charbon (1).

Lorsqu'on broie ensemble parties égales d'iode et de camphre des Laurinées, on obtient une masse brune et épaisse qui, soumise à la distillation, donne de l'acide iodhydrique et divers autres produits volatils, et il reste dans la cornue une masse noire (*campho-résine*). Parmi les produits volatils, on trouve la *campho-créosote* $C^{20}H^{14}O^2$ et deux carbures *la camphine* et *le colophène* (2). Là encore nous retrouvons les mêmes actions, déshydrogénation, déshydratation et polymérisation.

Lorsqu'on dissout de l'iode dans l'essence de Carvi et qu'on distille, il passe beaucoup d'acide iod hyrique et dans le produit distillé on trouve du *carvène* $C^{20}H^{16}$ et du *carvacrol* $C^{20}H^{14}O^2$, identique avec la *campho-créosote* (3).

L'iode chauffé avec l'alcool éthylique produit d'abord de l'acide iodhydrique qui transforme ensuite l'alcool en éther iodhydrique; puis l'action réductrice continue, et il se forme de l'hydrure d'éthylène C^4H^6.

Les composés iodés eux-mêmes donnent lieu facilement à des phénomènes de réduction. En chauffant à 150° seulement de l'iodoforme C^2HI^3, dans un tube fermé, M. Hoffmann (4) a obtenu une masse foncée qui, après purification, présentait la composition de l'*iodure de méthylène* $C^2H^2I^2$.

Les phénomènes thermochimiques observés par MM. Berthelot et Louguinine expliquent de la façon la plus nette le rôle spécial de l'iode et des composés iodés ainsi que les faciles transformations de ces derniers. Nous citerons textuellement les conclusions du mémoire de ces savants (5):

1° La substitution du chlore et du brôme à l'hydrogène avec formation d'hydracide dégage de la chaleur, tandis que *la substitution de*

(1) H. Gal. — Annales de physique et de chimie (3), t. 66, p. 194.
(2) et (3). Dictionnaire de chimie (Wurtz), t. 1, p. 713 et 773.
(4) Annales de physique et de chimie (3), t. 61, p. 224.
(5) Comptes rendus de l'Institut (1869), t. 69, p. 636.

l'iode à l'hydrogène, avec ou sans formation d'hydracide, *absorbe de la chaleur;* aussi cette substitution n'a-t-elle pas eu lieu directement et sans le concours de quelque énergie étrangère.

2° Au contraire, l'acide iodhydrique, réagissant sur les composés iodés, les décompose avec substitution de l'hydrogène à l'iode et mise à nu de ce dernier élément; *cette substitution inverse a lieu avec dégagement de chaleur.*

3° L'acide iodhydrique attaque en général les composés chlorés et brômés, soit minéraux, soit organiques, et il en déplace le chlore et le brôme sous forme d'hydracides, en s'y substituant; *ces phénomènes ont lieu avec dégagement de chaleur.*

4° Il suit de là que l'acide iodhydrique opère la substitution du chlore et du brôme par l'hydrogène dans les composés chlorés ou brômés, *avec dégagement de chaleur.*

Exemple : $C^4H^5Cl + HI = C^4H^5I + HCl$, puis $C^4H^5I + HI = C^4H^6 + I^2$. toujours *avec dégagement de chaleur.*

V. L'iode libre se combine avec certains principes organiques en formant des composés particuliers qui n'appartiennent pas aux types généraux et qui n'ont point d'analogues parmi les dérivés chlorés.

C'est ainsi qu'il forme des produits d'addition avec la plupart des alcalis organiques. Les composés ainsi obtenus sont du même ordre que l'iodure de potassium ioduré : l'alcaloïde semble jouer le rôle d'un métal. Ce qu'il y a de plus remarquable, c'est que ces periodures d'alcaloïdes, traités par les bases minérales, éliminent l'iode, comme s'il était libre, et régénèrent les alcaloïdes primitifs. Ce sont des combinaisons de cette nature qui se forment lorsqu'on précipite les sels d'alcaloïdes par la teinture d'iode ou l'iodure de potassium ioduré. Ces combinaisons se comportent comme de véritables alcalis et forment des sels définis avec les acides. Les unes sont amorphes; mais, en opérant dans des circonstances variables suivant la nature de la base, on peut les obtenir très bien cristallisées (1) et (2). Plusieurs de leurs

(1) HÉRAPATH. — Répertoire de chimie pure, t. 1, p. 39.
(2) JOERGENSEN. — Bulletin de la Société chimique, 1870 (1), p. 178.

sels sont remarquables par leurs propriétés optiques et leurs magnifiques couleurs. Leur composition ne peut être exprimée par une formule générale ; chaque alcaloïde fixe des quantités différentes d'iode.

Nous citerons les combinaisons suivantes qui sont les mieux connues.

Le sulfate d'*iodocinchonine* est en longues aiguilles d'une couleur rouge pourpre foncé par transmission et bleu violet par réflexion (*Hérapath*).

Le sulfate d'*iodoquinine* est en lames minces à reflets métalliques verts à la lumière réfléchie et presque incolores par transparence. (*Hérapath*).

Le sulfate d'*iodoquinidine* se reconnaît à sa cristallisation en longs prismes quadrilatères de couleur rouge, réfléchissant une teinte brunâtre. (*Hérapath*).

L'*iodonicotine* est en aiguilles volumineuses, rouges par transparence et bleu foncé par réflexion. Son chlorhydrate forme des cristaux rouge de rubis clair. (*Wertheim*).

L'*iodocodéine* se présente en tables triangulaires, rouge rubis par transparence, violet foncé par réflexion. (*Anderson*).

L'*iodomorphine* est un précipité rouge brun.

L'*iodostrychnine* forme des écailles jaune d'or et l'*iodobrucine* est un précipité amorphe brun orangé.

L'*iodocaféine* est en longs prismes brillants, verts et montrant des reflets métalliques.

Des combinaisons analogues se produisent avec les ammoniaques composées oxygénées (*alcalis quaternaires*). Les cristaux qu'elles forment sont presque tous polychroïques et ils agissent sur la lumière polarisée comme la tourmaline et les combinaisons de Hérapath. Une partie de l'iode qu'elles renferment jouit des propriétés de l'iode libre : c'est à cet élément que sont dues les propriétés optiques de ces combinaisons (1).

(1) JOERGENSEN. — Loco citato.

D'après M. Güthrie, l'ammoniaque elle-même, dans certaines circonstances, peut fournir un composé de même nature ; c'est un liquide mobile, brun noir, dont la composition est représentée par la formule AzH^3I^2.

Certains corps exempts d'azote forment des combinaisons du même genre : l'aldéhyde cinnamique (essence de canelle), par exemple, en présence de l'iode dissous dans l'iodure de potassium, forme un composé défini et cristallisable $C^{18}H^8O^2$, 3 (I^2), KI. Ce corps cristallise sans altération dans l'alcool et dans l'éther ; mais il est décomposé par l'eau qui en sépare l'aldéhyde cinnamique, à moins que la liqueur ne renferme un excès d'iodure de potassium (*Apjohn*).

L'essence de semen-contra traitée par le même réactif se prend en une bouillie cristalline formée d'aiguilles vertes et brillantes $C^{20}H^{18}O^2$, H^2O^2, I. Ces aiguilles s'altèrent à l'air et au contact de l'eau (1).

Ce sont là des faits particuliers qu'il est important de signaler ; car, si l'on en excepte quelques carbures, ce sont les seules combinaisons que l'iode forme directement avec les composés organiques.

Nous mentionnerons encore l'action de l'iode sur les composés organo-métalliques. Lorsque ces corps sont incomplets, cet élément se combine directement à eux par voie d'addition. Telles sont les deux combinaisons formées par ce métalloïde avec la cacodyle.

$$\underbrace{(C^2H^3)^2As,I}_{\text{protoiodure de cacodyle}} \quad ; \quad \underbrace{(C^2H^3)^2As,I^3}_{\text{triiodure de cacodyle}}$$

Lorsque les composés organo-métalliques sont saturés, l'iode agit sur eux en les dédoublant ; il enlève un des radicaux alcooliques en formant un éther iodhydrique, tandis que les éléments restants, métal ou radical incomplet, se combinent à une autre portion de l'iode pour former un iodure.

$$\underbrace{C^4H^5Zn}_{\text{Zinc-éthyle}} + I^2 = C^4H^5I + ZnI.$$

$$\underbrace{(C^4H^5)^4Pb}_{\text{Plomb-tétréthyle}} + I^2 = C^4H^5I + \underbrace{(C^4H^5)^3Pb,I.}_{\text{iodure de plomb-triéthyle}}$$

$$\underbrace{(C^4H^5)^3Sn,I}_{\text{iodure de stann-triéthyle}} + I^2 = C^4H^5I + \underbrace{(C^4H^5)^2Sn,I^2.}_{\text{biiodure de stann-diéthyle}}$$

(1) Bulletin de la Société chimique, 1864 (1), p. 282.

DEUXIÈME PARTIE

Méthodes de formation des dérivés iodés des composés organiques.

Nous avons montré que l'iode libre n'agit jamais comme agent de substitution ; la fixation de cet élément s'effectue par voie indirecte, en faisant intervenir quelque énergie étrangère.

Les composés iodurés sont analogues aux composés chlorés par les types généraux de leurs formules, à cela près que généralement on ne fixe guère, conformément à ces types, plus de 2 ou 3 équivalents d'iode sur un principe défini. Il faut y joindre les composés chloroiodurés, bromoiodurés et chlorobromoiodurés, tous dérivés des mêmes types généraux (1).

Nous allons exposer les méthodes générales qui permettent d'obtenir les dérivés iodés des composés organiques.

I. — EMPLOI DE L'IODURE DE POTASSIUM.

Une des méthodes les plus simples pour préparer les composés iodo substitués consiste à faire réagir les dérivés chlorés ou bromés sur l'iodure de potassium. C'est ainsi que l'on obtient les acides iodacétiques en mettant en contact avec l'iodure de potassium pulvérisé les éthers des acides bromacétiques.

$$\underbrace{C^4H^4(C^4H^3BrO^4)}_{\text{éther bromacétique}} + KI = KBr + \underbrace{C^4H^4(C^4H^3IO^4)}_{\text{éther iodacétique}}$$

$$\underbrace{C^4H^4(C^4H^2Br^2O^4)}_{\text{éther bibromacétique}} + 2KI = 2KBr + \underbrace{C^4H^4(C^4H^2I^2O^4)}_{\text{éther biiodacétique (2)}}$$

(1) Berthelot. — Chimie fondée sur la Synthèse, t. 2, p. 503.

(2) Perkin et Duppa. — Comptes rendus de l'Institut (1859), t. 49 p. 93 et t. 50, p. 1155.

Ces éthers, saponifiés à froid par la baryte, mettent en liberté les *acides acétiques monoiodé* $C^4H^3IO^4$ et *biiodé* $C^4H^2I^2O^4$.

De même l'action de l'iodure de potassium sur le chlorure benzoïque à l'aide de la chaleur, donne naissance à l'*iodure benzoïque* $C^{14}H^5IO^2$ (1),

L'iodhydrine du glycol $C^4H^4O^2$ (HI) s'obtient en chauffant au bain-marie la chlorhydrine $C^4H^4O^2$ (HCl) avec l'iodure de potassium pulvérisé (2).

Le procédé de M. Wanklyn pour la préparation des éthers iodhydriques repose sur cette méthode. Il consiste à distiller un mélange à poids égaux d'iodure de potassium, et mieux d'iodure de zinc, avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique pur (3).

II. — EMPLOI DE L'IODURE DE PHOSPHORE.

L'action de l'iodure de phosphore PhI^2, c'est-à-dire de l'acide iodhydrique naissant, sur les composés organiques est très-digne d'intérêt. Elle donne lieu sur les composés oxygénés à des phénomènes de réduction très-remarquables par l'intermédiaire des corps iodés. Depuis son emploi sur la glycérine par MM. Berthelot et de Luca (1855), son action a été généralisée et appliquée soit à la réduction des divers autres alcools polyatomiques, soit à celle des acides à fonctions mixtes, comme l'acide lactique (*Lautemann*) ou d'autres acides très-oxygénés, comme les acides malique et tartrique (*Schmitt et Dessaignes*). M. Kékulé (4) a reconnu deux phases dans cette réaction; dans la première il se fait un acide iodé (acide iodacétique, iodopropionique) que l'acide iodhydrique décompose ensuite.

Si l'on a soin de modérer l'action de l'iodure de phosphore, le dérivé iodé formé peut être isolé. Tel est le mode général de préparation des éthers iodhydriques (iodures alcooliques) par la réaction de l'iodure

(1) Liebig et Woehler. Annales de physique et de chimie (2), t. 51, p. 291.
(2) Boutlerow et Osokyn. — Bulletin de la Société chimique, 1867 (2), p. 207.
(3) Wanklin. — Même recueil, 1867 (1), p. 92.
(4) Kékulé. — Même recueil, 1864 (2), p. 365.

de phosphore sur les alcools. Pour cela on ajoute peu à peu l'iode à l'alcool contenant en suspension du phosphore rouge. Avec l'alcool ordinaire, on obtient l'éther éthyliodhydrique C^4H^5I; l'alcool méthylique donne l'éther méthyliodhydrique C^2H^3I. Quelquefois on modère l'action par l'emploi d'un dissolvant, le sulfure de carbone, par exemple. C'est ainsi que pour obtenir l'éther benzyliodhydrique (iodure de benzyle) $C^{14}H^7I$, on dissout l'alcool benzylique $C^{14}H^8O^2$ avec de l'iode dans du sulfure de carbone et on y ajoute une dissolution de phosphore dans la même substance.

L'action de l'iodure de phosphore sur la glycérine est extrêmement remarquable. En distillant un mélange de ces deux corps, MM. Berthelot et de Luca ont obtenu l'*éther allyliodhydrique* C^6H^5I (propylène iodé) (1), corps très-important qui est devenu le point de départ de toutes les combinaisons allyliques.

L'iodure de phosphore en réagissant sur le phénol $C^{12}H^6O^2$ donne la *benzine monoiodée* $C^{12}H^5I$ (*Scrugham*).

L'acide *iodopropionique* (β) $C^6H^5IO^4$, corps cristallisé, prend naissance par l'action de ce corps sur l'acide glycérique $C^6H^6O^8$ (2). Son isomère, l'acide *iodopropionique* (α), liquide sirupeux, se forme par l'action du même iodure sur l'acide lactique ordinaire (*Lautemann*).

En faisant réagir l'iodure de phosphore sur l'anhydride acétique $C^8H^6O^6$, Güthrie (3) a réussi à préparer l'*iodure acétique* $C^4H^3IO^2$.

M. F. Sestini (4) a préparé l'*iodure propionique* $C^6H^5IO^2$ par l'action du même composé sur l'acide propionique $C^6H^6O^4$. Ce corps est venu compléter la série des iodures d'acides de la série grasse (acides acétique, propionique, butyrique, valérique). Ces iodures forment une série très-régulière. En passant de l'un d'eux à son homologue supérieur, le point d'ébullition s'élève de 20°, tandis que pour le bromure correspondant il s'abaisse de 26° et du bromure au chlorure, le point d'ébullition s'abaisse encore de 26°.

(1) Berthelot et de Luca. — Annales de physique et de chimie (3), t. 43, p. 257.
(2) Belstein. — Même recueil (3), t. 64, p. 362.
(3) Güthrie. — Même recueil (3), t. 53, p. 250.
(4) Sestiné. — Bulletin de la Société chimique, 1869 (1), p. 469.

III. — EMPLOI DU CHLORURE D'IODE.

Le chlorure d'iode ICl est souvent employé pour introduire l'iode dans les composés organiques. Le chlore s'empare de l'hydrogène et se dégage à l'état de gaz chlorhydrique, tandis que l'iode prend la place de l'hydrogène. Ce réactif se prépare généralement en faisant passer un courant de chlore dans de l'iode en poudre fine et en suspension dans l'eau.

En faisant agir ce réactif sur l'orcine en excès, on obtient la *triiodorcine* $C^{14}H^{5}I^{3}O^{4}$ (1).

Le même réactif transforme l'acide pyroméconique en un dérivé iodé (2). Si le chlorure d'iode est en excès, on voit la liqueur se colorer en jaune et il se forme de l'iodoforme. Ce dernier corps prend aussi naissance par l'action d'un excès de chlorure d'iode sur les acides méconique et coménique.

En étudiant l'action du chlorure d'iode sur le phénol $C^{12}H^{6}O^{2}$, M. P. Schützenberger (3) a obtenu le *phénol monoiodé* $C^{12}H^{5}IO^{2}$, liquide et le *phénol biiodé* $C^{12}H^{4}I^{2}O^{2}$, solide, incolore et cristallisable. En augmentant la dose de chlorure d'iode, il parvint à obtenir le *phénol triiodé* $C^{12}H^{3}I^{3}O^{2}$, concrétions mamelonées jaunes. Dans le but d'arriver à un produit iodé plus avancé, ce chimiste fit réagir un excès de chlorure d'iode sur le phénol triiodé ; dans ces conditions tout l'iode est redevenu libre et il s'est formé des produits de substitution chlorés et en particulier le *phénol pentachloré* $C^{12}HCl^{5}O^{2}$, en aiguilles blanches de 3 à 4 cm. de longueur. Ainsi, avec un excès de réactif, les produits iodés sont transformés en dérivés chlorés.

Par l'action du chlorure d'iode sur la benzine, on obtient facilement la *benzine monoiodée* ou *iodure de phényle* $C^{12}H^{5}I$.

Souvent l'action de ce réactif ne se borne pas à un simple phéno-

(1) Stenhouse. — Bulletin de la Société chimique, 1866 (1), p. 292.
(2) Brown J. — Annales de physique et de chimie (3), t. 45, p. 485.
(3) P. Schützenberger. — Bulletin de la Société chimique, 1865 (2), p. 103.

mène de substitution, une réaction plus énergique se manifeste et le composé organique est plus ou moins altéré. On obtient alors des dérivés iodés particuliers. C'est ainsi qu'en chauffant un mélange de protochlorure d'iode et de benzoate de sodium, M. Schützenberger (1) a obtenu la *benzine monoiodée* $C^{12}H^5I$ et une petite quantité de *benzines bi-tri-quadriiodées*. Sans doute ces derniers composés sont produits par une réaction secondaire entre le chlorure d'iode et la benzine monoiodée.

Le même réactif agissant sur le nitrobenzoate de sodium a donné les *nitrobenzines monoiodée* et *biiodée*. D'après des expériences de M. Koch, le salicylate de sodium fournit dans les mêmes circonstances de l'acide carbonique et des phénols iodés.

En faisant réagir le même chlorure d'iode sur l'acétate de sodium, M. P. Schützenberger (2) a obtenu un composé particulier qu'il a appelé *acétate d'iode* ou *iodol triacétique*. Ce composé est trop intéressant pour ne pas nous arrêter un instant. Ce corps est très-altérable et n'a pu être isolé par la méthode précédente ; mais l'emploi d'un autre procédé a donné de très-bons résultats.

Ayant fait réagir l'anhydride hypochloreux Cl^2O^2 sur l'anhydride acétique $C^8H^6O^6$, M. Schützenberger a obtenu un anhydride mixte, *acétide hypochloreux* $C^4H^2O^2(HClO^2)$ qu'il a appelé *acétate de chlore* $(C^4H^3O^4)Cl$.

$$C^8H^6O^6 + Cl^2O^2 = 2(C^4H^3O^4)Cl.$$

L'iode solide disparaît et se dissout instantanément dans ce corps, le chlore se dégage en abondance et lorsque tout l'acétate de chlore est détruit, il se dépose des cristaux brillants et incolores : c'est l'*acétate d'iode*. Ces cristaux peuvent être obtenus abondamment en délayant 20 gr. d'iode sec dans 50 gr. d'anhydride acétique et dirigeant dans le mélange un courant de gaz hypochloreux sec. La formation des cristaux brillants et incolores est précédée de la précipitation de cristaux jaunes en longues aiguilles.

L'analyse des cristaux brillants et incolores ne répond pas à la for-

(1) et (2) P. Schützenberger. — Leçon faite à la Société chimique de Paris (1868).

mule de l'*acétate d'iode* $(C^4H^3O^4)I$; mais bien à la formule $(C^4H^3O^4)^3I$. Pour 3 équivalents de chlore mis en liberté, 1 seul équivalent d'iode entre en activité. M. Schützenberger a proposé d'appeler ce corps *iodol triacétique* dans lequel l'iode fonctionnerait comme élément triatomique. A l'appui de cette idée, ce chimiste a réussi à isoler les aiguilles jaunes dont la formation précède celle de l'iodol triacétique. Ce corps est très-instable ; sous l'influence d'une faible chaleur, en présence de l'anhydride acétique, il se décompose en donnant de l'*acide iodacétique* $C^4H^3IO^4$. Cependant ce composé a pu être analysé et sa composition est représentée par $I'''(C^4H^3O^4)^2Cl$, *iodol diacétochlorhydrique* (*Schützenberger*).

En résumé, avec le chlore et l'acide acétique, l'iode donnerait la série suivante, dans laquelle il fonctionnerait comme élément triatomique.

$I'''(C^4H^3O^4)^3$;	$I'''(C^4H^3O^4)^2Cl$;	$I'''(C^4H^3O^4)Cl^2$;	$I'''Cl^3$
iodol triacétique (acétate d'iode)	iodol diacéto-chlorhydrique	iodol acéto-dichlorhydrique (inconnu)	iodol trichlorhydrique (trichlorure d'iode)

L'acétate d'iode ou iodol triacétique jouit de propriétés très-remarquables. Il est décomposé par l'eau et l'alcool. L'éther et la benzine sèche le dissolvent. Vers 140°, il se décompose avec explosion. Les métaux, tels que le cuivre, le décomposent avec production d'acétate et d'iodure métallique ; l'iode paraît donc y jouer le rôle d'un métal triatomique. Il s'y trouve sous une autre forme que dans les dérivés ordinaires, tels que l'acide iodacétique. En effet, en traitant l'acétate d'iode par l'eau, tout l'iode se retrouve à l'état libre ou à l'état d'acide iodique. Chauffé avec la benzine, il se décompose, et on obtient, comme principal terme de la réaction, de la ***benzine monoiodée*** $C^{12}H^5I$, et un corps solide qui paraît être un mélange de ***benzines tétra et pentaiodées***.

L'iodol triacétique peut encore être obtenu en traitant le trichlorure d'iode ICl^3 par l'acétate d'argent sec (*Schützenberger*).

Nous allons exposer maintenant une réaction curieuse du chlorure d'iode, observée par M. Hugo Müller (1), sur certains corps, nous

(1) Annales de physique et de chimie (3), t. 66, p. 199 et Bulletin de la Société chimique, 1864 (2), p. 126.

voulons parler de la formation de composés chlorés par l'emploi du chlorure d'iode. C'est un fait digne de remarque, que l'action du chlore en présence de l'iode, est beaucoup plus énergique qu'avec le chlore seul.

La benzine chauffée à l'ébullition dans un courant de chlore, donne surtout des produits d'addition; ceux de substitution se forment lentement. Au contraire, le chlore attaque facilement la benzine contenant de l'iode en dissolution, avec production de dérivés chlorosubstitués.

De même, l'acide benzoïque dissous dans la benzine avec de l'iode est facilement attaqué par le chlore; il se forme des acides chlorobenzoïques

Le sulfure de carbone, qui a dissous de l'iode, s'attaque plus facilement par le chlore; il se fait ainsi du perchlorure de carbone C^2Cl^4, et du chlorure de soufre S^2Cl. Une faible quantité d'iode suffit à une quantité presque indéterminée de sulfure de carbone (1) et (2).

L'acide acétique s'attaque lentement par le chlore; il faut l'influence de l'ébullition et de la lumière solaire. En présence de l'iode, à froid il se forme du trichlorure d'iode ICl^3; mais, si on maintient le liquide à l'ébullition, il y a production *d'acide monochloracétique* $C^4H^3ClO^4$, qui, à son tour, se transforme en *acide bichloracétique* $C^4H^2Cl^2O^4$. Un excès d'iode paraît favoriser la formation d'un peu *d'acide iodacétique* (3).

Divers autres produits qui ne sont pas attaqués ou sont attaqués difficilement par le chlore seul, même sous l'influence de la lumière solaire, donnent des produits de substitution chlorés, lorsqu'on fait agir ce corps en présence de l'iode. Il semble que ce dernier n'agisse qu'en condensant et en transportant le chlore C'est une action comparable à celle du perchlorure d'antimoine $SbCl^5$ sur l'éthylène, l'acétylène, le sulfure de carbone; mais le perchlorure d'antimoine est beaucoup plus énergique.

Nous signalerons encore l'action du chlorure d'iode sur le toluène. Le toluène ou méthyl-benzine $C^{14}H^8$ ou $C^{12}H^4(C^2H^4)$, bouillant, s'attaque

(1) Hugo Müller et Crumps. — Bulletin de la Société chimique, 1866 (2), p. 444.
(2) Hugo Müller et Weber. — Même recueil, 1867 (1), p. 487.
(3) Hugo Müller. — Même recueil, 1864 (2), p. 126.

lentement par le chlore seul; on obtient ainsi des produits de substitution dans le radical *méthyl* (C^2H^4). Ces composés se distinguent par la facilité avec laquelle est déplacé le chlore qu'ils contiennent. Au contraire, lorsque le chlore agit sur le toluène, à la température ordinaire et en présence de l'iode, la substitution s'opère sur le radical *benzine* ($C^{12}H^4$), et les produits obtenus résistent à la décomposition. Ce sont des corps isomériques. Ainsi, à la formule $C^{14}H^7Cl$, répondent deux isomères :

1re condition d'expérience	$C^{12}H^4(C^2H^3Cl)$ chlorobenzyle. ;	*2e condition d'expérience*	$C^{12}H^3Cl(C^2H^4)$ toluène chloré, ou méthyl-chlorobenzine

En résumé, le chlorure d'iode agit de deux manières sur les composés organiques : tantôt il sert à introduire de l'iode dans les corps soumis à son action ; tantôt il agit comme s'il ne renfermait que du chlore, et l'iode est mis en liberté.

IV. — EMPLOI DE L'IODE EN PRÉSENCE DE L'ACIDE IODIQUE.

La formation des dérivés iodo-substitués se produit encore, comme nous l'avons déjà signalé, par l'action de l'iode en présence de l'acide iodique. C'est la méthode de M. Kékulé (1). L'acide iodique, qui cède facilement son oxygène, intervient par son affinité pour l'hydrogène, qu'il enlève à l'état d'eau, et l'iode se substitue à cet hydrogène.

Telle est la préparation des benzines iodées par M. Kékulé, et celle des iodo-phénols, par M. Kœrner.

En faisant réagir l'iode et l'acide iodique sur l'anhydride acétique $C^8H^6O^6$, M. Schützenberger a obtenu *l'acide iodacétique* $C^4H^3IO^4$. Il faut modérer la réaction, et le produit est purifié par cristallisation dans la benzine (2).

L'emploi de ces deux corps réussit avec la plus grande facilité sur

(1) KÉKULÉ. — Annales de physique et de chimie (4), t. 8, p. 158 et Bulletin de la Société chimique, 1866 (2), p. 42.

(2) Comptes rendus de l'Institut (1868), p. 1344.

l'acide salicylique. Il se forme les dérivés suivants : *acides salicyliques monoiodé* $C^{14}H^{5}IO^{6}$, et *biiodé* $C^{14}H^{4}I^{2}O^{6}$; mais il ne se forme pas d'acide triiodé (1). L'acide salicylique biiodé a servi à opérer la synthèse de l'acide gallique.

L'action de l'iode, en présence de l'acide iodique, ne donne pas de bons résultats sur l'acide benzoïque ; mais, en employant le benzoate de sodium (2), on obtient facilement *l'acide iodobenzoïque* $C^{14}H^{5}IO^{4}$.

V. — EMPLOI DE L'ACIDE IODIQUE HYDRATÉ.

On réussit encore à produire des dérivés iodés en faisant agir sur les composés organiques l'acide iodique hydraté ou l'iodate de potasse en présence de l'acide sulfurique (3).

C'est par cette méthode que M. Peltzer a transformé la benzine en *benzines monoiodée* $C^{12}H^{5}I$ et *biodée* $C^{12}H^{4}I^{2}$. De même, la *naphtaline* $C^{20}H^{8}$ se change facilement en $C^{20}H^{7}I$, *iodure de naphtyle* ou *naphtaline iodée*.

L'acide benzoïque chauffé avec l'iodate de potasse et l'acide sulfurique se transforme en *acide iodo-benzoïque* $C^{14}H^{5}IO^{4}$.

VI. — EMPLOI DE L'ACIDE IODHYDRIQUE.

L'acide iodhydrique peut servir à obtenir des dérivés iodés, lorsqu'on se place dans des conditions particulières, de manière à empêcher son action réductrice ultérieure sur les composés formés.

C'est ainsi qu'il se substitue à l'acide chlorhydrique dans certains composés chlorés. M. Lieben a signalé un fait assez constant dans le traitement des composés chlorés de la forme $C^{2n}H^{2n-1}Cl$ (*carbures forméniques chlorés*) par une quantité modérée d'acide iodhydrique à la température de 130° seulement et en tubes scellés. Ces dérivés chlorés

(1) Liechti. — Bulletin de la Société chimique, 1870 (1), p. 533.
(2) De Richter. — Même recueil, 1870 (1), p. 241.
(3) Peltzer. — Même recueil, 1866 (1), p. 451.

sont changés en produits iodés. Telle est la transformation de l'*éther chlorhydrique* C^4H^5Cl en *éther iodhydrique* C^4H^5I. Le chloroforme C^2HCl^3 est changé en *iodure de méthylène* $C^2H^2I^2$ avec production d'iode libre.

Ces faits rentrent dans les lois générales des phénomènes thermochimiques, puisque, comme l'a montré M. Berthelot, la substitution de l'acide iodhydrique à l'acide chlorhydrique ou bromhydrique s'opère avec dégagement de chaleur. Mais il est important de modérer l'action de l'hydracide ; en continuant à agir sur le dérivé iodé formé, il opérerait la substitution de l'iode par l'hydrogène avec un nouveau dégagement de chaleur et production d'un carbure saturé très-stable.

La réaction Lieben ne s'applique pas aux dérivés chlorés de la série aromatique, ceux-ci sont changés en carbures relativement saturés ; encore cette réaction se produit-elle à une température plus élevée que 130°. C'est ainsi que les benzines chlorées régénèrent la benzine (1).

Récemment, M. Lieben (2) a obtenu, au moyen de l'acide iodhydrique, une substitution sur le chlorobenzyle $C^{14}H^7Cl$. A cette formule correspondent deux isomères : 1° *toluène monochloré* (*méthylchlorobenzine*) $C^{12}H^3Cl(C^2H^4)$; 2° *le chlorobenzyle* $C^{12}H^4(C^2H^3Cl)$ identique à l'éther benzylchlorhydrique. Le toluène chloré n'est pas modifié à 140° par l'acide iodhydrique concentré; dans les mêmes conditions, le chlorobenzyle régénère le toluène $C^{14}H^8$. Mais si on opère à froid, en laissant l'action se prolonger pendant trois semaines, on obtient *l'iodobenzyle* $C^{12}H^4(C^2H^3I)$ identique à l'éther benzyliodhydrique.

Par l'action de l'acide iodhydrique sur le silicium, en présence de l'hydrogène, M. Friedel (3) a obtenu un corps très-remarquable, le *siliciiodoforme* $SiHI^3$, et en même temps il se fait de l'iodure de silicium Si^2I^4.

Des dérivés iodés se forment encore comme produits de réductions

(1) Berthelot. — Bulletin de la Société chimique, 1868 (1), p. 29.
(2) Lieben. — Même recueil, 1871 (1), p. 114.
(3) Friedel. — Même recueil, 1868 (2), p. 82.

intermédiaires dans l'action de l'acide iodhydrique sur les alcools polyatomiques. Nous citerons les exemples suivants :

$C^4H^6O^4 + 2HI = 2(H^2O^2) + C^4H^4I^2$ *(Maxwell Simpson).*
glycol — iodure d'éthylène

$C^8H^{10}O^8 + 7HI = C^8H^8,HI + 4(H^2O^2) + 3I^2$ *(de Luynes).*
érythrite — iodhydrate de butylène

$C^{12}H^{14}O^{12} + 11HI = C^{12}H^{12},HI + 6(H^2O^2) + 5I^2$ *(Wanklyn et Erlenmeyer).*
mannite — iodhydrate d'hexylène

Avec la glycérine, on obtient deux réactions, suivant les quantités relatives d'hydracide. Si la glycérine est en excès, il se fait C^6H^5I *éther allyliodhydrique* et du *propylène* C^6H^6. Si, au contraire, l'hydracide prédomine, on obtient de l'*iodure isopropylique* C^6H^7I et du *propylène* C^6H^6 (1).

Les dérivés iodés obtenus ainsi par l'action de l'acide iodhydrique sur quelques composés organiques sont les produits intermédiaires d'une réduction incomplète, comme l'a montré M. Berthelot dans ses beaux travaux sur la méthode universelle de saturation d'hydrogène (2). Lorsqu'on chauffe un composé organique quelconque à 275°, dans un tube scellé, pendant dix heures avec un grand excès d'acide iodhydrique, ce composé est transformé en un carbure d'hydrogène renfermant la même quantité de carbone, et le plus hydrogéné parmi ceux qui offrent cette composition, c'est-à-dire en un carbure de la série forménique $C^{2n}H^{2n+2}$. Cette méthode s'applique à tous les composés organiques sans exception. Depuis les alcools, les acides gras jusqu'aux corps aromatiques ; depuis les carbures éthyléniques jusqu'à leurs dérivés perchlorurés et jusqu'aux carbures pyrogénés, benzine, naphtaline, etc., tous donnent les mêmes réactions. Elle s'applique aussi aux corps azotés, alcalis, albumine et aux matières noires, telles que l'ulmine, la houille, le charbon de bois.

On peut montrer, en effet, que le carbure ainsi obtenu est le résultat

(1) Erlenmeyer. — Bulletin de la Société chimique, 1867 (1), p. 173.

(2) Berthelot. — Même recueil, 1868 (1), p. 8 et Annales de physique et de chimie (4), t. 20, p. 492.

de toute une série de réactions successives. Soit, par exemple, le glycol $C^4H^6O^4$. Traité par l'acide iodhydrique, il donne d'abord l'*iodure d'éthylène* $C^4H^4I^2$.

$$C^4H^6O^4 + 2HI = 2H^2O^2 + C^4H^4I^2 \text{ (\textit{Maxwell Simpson}).}$$

Puis l'iodure d'éthylène se change en éther iodhydrique C^4H^5I, comme l'a montré M. Berthelot :

$$C^4H^4I^2 + HI = C^4H^5I + I^2.$$

Enfin l'éther iodhydrique se transforme à son tour en hydrure d'éthylène C^4H^6, dernier terme de la réaction :

$$C^4H^5I + HI = C^4H^6 + I^2.$$

VII. — FIXATION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE ET DU CHLORURE D'IODE SUR LES COMPOSÉS INCOMPLETS.

Une autre méthode, moins directe que les précédentes, permet encore d'obtenir les dérivés iodés. Elle consiste à fixer les éléments de l'acide iodhydrique HI ou du chlorure d'iode ClI sur certains composés incomplets. Cette fixation s'opère par simple voie d'addition.

L'éthylène C^4H^4 fixe directement HI et donne ainsi l'*iodhydrate d'éthylène* ou *éther iodhydrique* C^4H^5I (*Berthelot*).

L'allylène C^6H^4 se combine presque instantanément avec le même hydracide et forme :

$C^6H^4(HI)^2$ *diiodhydrate d'allylène* isomérique avec $C^6H^6I^2$ *iodure de propylène.*

Le *monoiodhydrate* $C^6H^4(HI)$ qui se forme aussi dans cette réaction est isomérique avec C^6H^5I, *éther allyliodhydrique* (1).

De même l'acétylène C^4H^2 se combine à cet hydracide, mais moins facilement que l'allylène et on obtient :

$\underbrace{C^4H^2(HI)^2}_{\text{diiodhydrate d'acétylène}}$ isomérique avec $\underbrace{C^4H^4I^2}_{\text{iodure d'éthylène}}$,

$\underbrace{C^4H^2(HI)}_{\text{monoiodhydrate d'acétylène}}$ isomérique avec $\underbrace{C^4H^3I}_{\text{éthylène iodé}}$.

(1) Semenoff. — Bulletin de la Société chimique, 1866 (1), p. 446.

La fixation de l'acide iodhydrique sur certains corps incomplets a permis à M. Reboul d'obtenir des dérivés très-intéressants. La solution concentrée de cet hydracide agitée avec l'épichlorhydrine (*glycide monochlorhydrique*) donne la chloroiodhydrine.

$$\underbrace{C^6H^5ClO^2}_{\text{épichlorhydrine}} + HI = C^6H^6ClIO^2 = \underbrace{C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(HI)}_{\text{chloroiodhydrine}}$$

Le chlorure d'iode ClI ce combine aussi directement avec certains composés. M. Simpson Maxwell (1) a fixé directement ce corps sur l'éthylène et sur le propylène. Il a obtenu ainsi les composés C^4H^4ClI et C^6H^6ClI : ces corps sont peu stables et paraissent se comporter comme des iodhydrates : $(C^{2n}H^{2n-1}Cl)$ HI.

Le chlorure d'iode se fixe facilement sur les combinaisons allyliques non saturées; ces réactions sont accompagnées d'un dégagement de chaleur très-sensible (2). D'après M. Henry, les produits obtenus ainsi seraient identiques avec les éthers glycériques ; mais il est plus probable que ce sont des isomères.

$$\underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{alcool allylique}} + ClI = C^6H^6O^2ClI \text{ isomérique avec } \underbrace{C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(HI)}_{\text{chloroiodhydrine}},$$

$$\underbrace{C^6H^5Br}_{\text{éther allyl-bromhydrique}} + ClI = C^6H^5BrClI \text{ isomérique avec } \underbrace{C^6H^2(HCl)(HBr)(HI)}_{\text{chlorobromoiodhydrine}}.$$

Quoique moins importante que celles qui ont été indiquées précédemment, cette méthode présente cependant un grand intérêt. Elle permet, en effet, de réaliser la synthèse de divers composés, en même temps qu'elle met en évidence les nombreux cas d'isomérie que peuvent présenter les combinaisons organiques selon les méthodes employées pour grouper les éléments.

Nous avons insisté sur le mode de formation des composés iodés à cause de leur grande importance en chimie organique. Tous les composés iodés, formés conformément aux types généraux, sont peu stables

(1) Simpson Maxwell. — Annales de physique et de chimie (3), t. 68, p. 219.
(2) L. Henry. — Bulletin de la Société chimique, 1870 (2), p. 246.

et se prêtent par là à une multitude de réactions. C'est par l'emploi des composés iodés qu'on a réalisé une foule de synthèses et combinaisons fort curieuses, en se fondant, soit sur la méthode des doubles décompositions avec les sels d'argent, l'ammoniaque, etc., soit sur la méthode de substitution à l'aide des métaux alcalins ou des alliages métalliques. Telles sont les synthèses des alcools d'hydratation (*pseudo-alcools*) (*Wurtz*), d'un grand nombre d'éthers, des alcalis organiques (*Hoffmann*), des composés organo-métalliques (*Frankland*), de divers carbures secondaires et tertiaires (*Berthelot*, *Wurtz*, *Boutlerow*).

L'instabilité des dérivés iodés et l'action réductrice qu'exerce l'iode empêchent qu'on les porte à une température très-élevée ; dans ces conditions, en effet, ils sont susceptibles d'éprouver une destruction compliquée avec formation d'iode libre, d'acide iodhydrique et de matières charbonneuses, comme nous l'avons indiqué pour l'action de l'iode sur les matières organiques à une température supérieure à 200°.

CHAPITRE V

CARACTÈRES. — RECHERCHES. — DOSAGES.

I. — CARACTÈRES DE L'IODE ET DE SES SELS : IODURES, IODATES, HYPERIODATES.

L'iode peut exister à l'état libre, soit sous forme solide, soit sous forme de vapeur ; il peut se trouver en dissolution dans certains liquides ou en combinaison avec les métalloïdes et les métaux. Quelle que soit la forme sous laquelle il se trouve, on peut toujours le réduire à l'état d'iodure de potassium, au moyen d'un peu de potasse ou de carbonate de potasse exempts d'iode. Il suffit de faire bouillir la dissolution alcaline en présence de la combinaison iodurée ; on évapore ensuite et on calcine. Dans tous les cas, l'iode se trouve ramené à l'état d'iodure de potassium.

Lorsqu'on a affaire à une combinaison organique, on décompose la substance en présence de la chaux pure ou de la potasse pure dans un tube de verre chauffé au rouge. L'iode se trouve à l'état d'iodure alcalin soluble. On peut encore détruire la matière organique par l'eau de chlore en excès, traiter ensuite la solution par un agent réducteur, zinc et acide sulfurique, l'iode est mis à nu. C'est ainsi qu'on opère généralement lorsque l'iode se trouve en présence du tannin, de l'acide gallique, de l'orcine, toutes substances qui empêchent ses réactions de se manifester.

L'iode libre peut facilement être reconnu à la belle couleur violette

qu'il communique à certains dissolvants, tels que le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine. Si l'iode est en très-faible proportion, le dissolvant prend seulement une teinte rose. Mais le meilleur réactif pour reconnaître ce corps est assurément la dissolution de l'amidon dans l'eau chaude (que l'on appelle *empois d'amidon*). C'est le réactif proposé dès l'année 1814 par M. Gaultier de Claubry. Les plus faibles quantités d'iode peuvent être reconnues par ce moyen à la formation du produit bleu caractéristique connu sous le nom *d'iodure d'amidon*.

Nous examinerons maintenant quelles sont les réactions qui permettent de distinguer les sels formés par ce métalloïde tels que les iodures, les iodates, les hyperiodates.

CARACTÈRES DES IODURES.

Les iodures insolubles peuvent être transformés en sels solubles en les calcinant avec du carbonate de potasse ou en les faisant bouillir avec une solution de ce sel, ou bien encore en les traitant par le zinc et l'acide sulfurique étendu ; la dissolution obtenue se prête alors à l'emploi des réactifs. Les iodures donnent les caractères suivants :

Sels d'argent. — Précipité caillebotéjaunâtre, insoluble dans l'acide nitrique, presque insoluble dans l'ammoniaque qui le fait devenir blanc. L'iodure d'argent se dissout dans les iodures alcalins, les cyanures alcalins, l'hyposulfite de soude.

Sels de plomb. — Précipité jaune, soluble dans les iodures alcalins, soluble dans l'eau bouillante d'où il se dépose à l'état cristallisé.

Sels mercureux. — Précipité vert jaunâtre d'iodure mercureux.

Sels mercuriques. — Précipité jaune qui devient rouge par l'agitation. Ce précipité se dissout avec la plus grande facilité dans un excès d'iodure alcalin et dans un excès de sel mercurique.

Sel cuivreux. (*On opère avec une dissolution de sulfate de cuivre en présence d'un excès d'acide sulfureux*). — Précipité blanc d'iodure cuivreux. Ce précipité se forme à froid et est alors caractéristique pour les iodures ; le chlorure et le bromure cuivreux se précipitent seulement sous l'influence de la chaleur.

Nitrate de protoxyde de palladium. — Précipité brun rougeâtre, presque noir d'iodure de palladium qui se dépose complétement au bout de quelque temps.

Protochlorure de palladium. — Même précipité; seulement il ne se dépose pas bien et reste longtemps en suspension. Ce précipité d'iodure de palladium est insoluble dans l'eau, l'acide azotique étendu et dans les chlorures alcalins. Le bromure de palladium, au contraire, se dissout dans les chlorures alcalins. Cette réaction des sels de palladium est extrêmement sensible; mais elle prête à l'erreur à cause de la réduction facile des sels de palladium par les matières organiques.

Perchlorure de fer. — Traités à l'ébullition par ce réactif, les iodures donnent des vapeurs d'iode qui colorent en bleu le papier d'amidon humide.

Eau de chlore. — Si à une dissolution d'iodure on ajoute de l'eau de chlore, l'iode sera mis en liberté; si alors on agite avec un des dissolvants, chloroforme, sulfure de carbone, benzine, ces derniers se coloreront en pourpre. En opérant en présence de l'eau d'amidon, il se développe une coloration bleue intense.

A l'emploi de l'eau chlorée on peut substituer un mélange d'hypochlorite de soude et d'acide chlorhydrique.

Un excès de ces réactifs fait disparaître la couleur bleue; pour la reproduire, on ajoute avec précaution un corps réducteur, tel que l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux et mieux l'acide arsénieux dissous dans l'acide chlorhydrique. D'après M. O. Henry, la coloration se reproduit avec beaucoup plus de certitude en ajoutant à la dissolution de l'acide sulfurique étendu et un petit morceau de zinc de manière à déterminer un très-faible dégagement d'hydrogène.

Acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique pur n'attaque pas la dissolution d'un iodure pur; mais si l'acide renferme seulement des traces de chlore ou si l'iodure contient de petites quantités d'iodate, aussitôt l'iode est mis à nu et l'amidon prend une teinte bleue ou seulement une faible coloration violette ou rougeâtre.

Acide sulfurique. — L'acide sulfurique très-étendu n'attaque pas les

iodures, mais si l'acide est un peu concentré, en présence de l'amidon, il se forme de l'iodure bleu.

Chauffés avec l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse, les iodures laissent dégager des vapeurs d'iode qu'il est facile de caractériser.

Acide azotique. — L'acide azotique lorsqu'il n'est pas trop étendu, produit une coloration bleue dans les iodures qui contiennent de l'amidon. On peut même en ajouter un léger excès sans que la couleur se détruise, pourvu qu'on opère à froid. — L'acide nitrique pur, très-étendu, en réagissant sur les iodures n'en sépare pas d'iode libre ; mais s'il contient seulement des traces très-faibles d'acide nitreux, l'iode est aussitôt mis à nu. Lorsque l'acide azotique contient de l'acide chlorhydrique, il détruit facilement l'iodure d'amidon.

Cette réaction de l'acide nitrique est de la plus haute importance ; en effet, l'acide azotique est plus facile à manier que l'eau de chlore pour la recherche de petites quantités d'iode et surtout pour la formation d'iodure d'amidon ; mais lorsque la liqueur contient des chlorures, l'eau de chlore donne de meilleurs résultats, en opérant toutefois avec de grandes précautions.

Toutes les réactions que nous venons d'indiquer sont très-sensibles ; mais il faut opérer avec des quantités notables d'iode. Nous exposerons plus loin des modes opératoires plus délicats qui permettent de reconnaître des quantités presque infinitésimales d'iode.

CARACTÈRES DES IODATES.

Les iodates sont en général peu solubles ou insolubles, excepté pourtant les iodates alcalins. Soumis à l'action de la chaleur, l'iodate d'argent et les iodates alcalins donnent des iodures ; les autres se décomposent.

Avec les réactifs, les iodates donnent les caractères suivants :

Chlorure de barium. — Précipité blanc immédiat d'iodate de baryte.

Chlorure de palladium. — Pas de précipité, mais après addition d'acide sulfureux, précipité noir d'iodure de palladium.

Nitrate de protoxyde de palladium. — Précipité immédiat, volumineux, abondant, de couleur blanche avec une légère teinte jaunâtre. Ce précipité est soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique. Par l'acide sulfureux, il est transformé en iodure de palladium noir, même dans ses dissolutions acides.

Azotate d'argent. — Précipité blanc d'iodate d'argent presque insoluble dans l'eau, insoluble dans l'acide nitrique, mais soluble dans l'ammoniaque. Il ne noircit pas à la lumière. Traité par l'acide sulfureux, il est transformé en iodure d'argent jaunâtre, qui ne se dissout pas dans l'ammoniaque, mais qui devient blanc par ce réactif.

Acides. — Les acides purs, chlorhydrique, sulfurique, azotique ne décomposent pas les iodates alcalins, même à chaud. L'empois d'amidon ajouté ne se colore pas en bleu ; mais cette coloration se produit si on ajoute à la dissolution de l'acide sulfureux.

Agents réducteurs. — Si l'on fait agir l'acide sulfureux sur les iodates alcalins et l'acide iodique, l'iode devient immédiatement libre et se précipite ; l'empois d'amidon ajouté se colore aussitôt en bleu.

L'hydrogène sulfuré, même à froid, produit une réaction analogue.

Si on traite une dissolution d'iodate par l'acide sulfurique et un petit morceau de zinc ou d'étain, l'acide iodique est réduit et l'iode est entièrement séparé. L'empois d'amidon se colore en bleu et le sulfure de carbone en violet. Ce dernier réactif paraît alors plus sensible, car la chaleur produite détruit souvent l'iodure d'amidon.

La morphine réduit l'acide iodique et l'iode est précipité. Lorsque le corps oxydant est en excès, cet iode ne bleuit pas toujours l'amidon, cependant il est enlevé par le sulfure de carbone.

Lorsqu'à une dissolution d'un iodate on ajoute un iodure alcalin, aucune réaction ne se manifeste ; mais si on ajoute un acide quelconque (chlorhydrique ou sulfurique), l'iode devient libre ; la liqueur se colore ou laisse déposer l'iode suivant la proportion d'iodure par rapport à l'iodate. Ce moyen permet de reconnaître avec certitude les plus petites quantités d'iodate contenues dans une grande quantité d'iodure.

Caractères des hyperiodates. — Les hyperiodates traités par le zinc et l'acide sulfurique étendu donnent aussi de l'iode libre ; toutefois cette réaction s'opère moins rapidement qu'avec les iodates, et la présence de l'iode ne peut être reconnue qu'au bout d'un certain temps et plus facilement avec le sulfure de carbone qu'avec l'empois d'amidon.

Le nitrate d'argent permet de distinguer ces deux sels ; l'hyperiodate d'argent est un précipité brun soluble dans l'acide nitrique, l'iodate d'argent est blanc et insoluble dans l'acide azotique.

ESSAIS DE L'IODURE DE POTASSIUM DU COMMERCE.

L'iodure de potassium joue un rôle trop important dans la thérapeutique pour qu'on ne cherche pas à obtenir ce sel avec tout le degré de pureté désirable. Nous croyons utile d'indiquer les corps étrangers que l'on y rencontre généralement et les moyens de les reconnaître.

L'iodure de potassium peut renfermer du carbonate de potasse, de l'iodate de potasse, des chlorures et des bromures alcalins.

En traitant par de l'alcool, dans un tube, l'iodure de potassium mêlé de carbonate de potasse, ce dernier se sépare en un liquide dense qui fait effervescence avec les acides. On tolère généralement dans l'iodure commercial 4 à 5 °/₀ de carbonate, ce qui permet d'obtenir un iodure en cristaux opaques et moins altérables.

L'iodate se reconnaît facilement à la coloration bleue que donne l'iodure soupçonné lorsqu'on le traite par l'eau d'amidon et l'acide chlorhydrique pur. Il est très-important que ce sel soit privé d'iodate ; dans ce cas, en effet, il donnerait de l'iode libre au contact des acides de l'estomac.

Pour rechercher la présence des chlorures, on précipite la solution par l'azotate d'argent et on reprend le précipité par l'ammoniaque qui dissout seulement le chlorure d'argent. La liqueur filtrée est additionnée d'acide nitrique en léger excès ; elle laisse alors précipiter le chlorure d'argent.

Si l'on traite par l'acide sulfurique et le bichromate de potasse un mélange de chlorure et d'iodure, il se dégage d'abord du chlore, puis

des vapeurs d'iode ; mais il ne se forme ni chlorure d'iode, ni acide chlorochromique. Ce dernier corps se produit cependant lorsque la quantité de chlorure est prédominante (1).

Pour s'assurer si l'iodure contient du bromure, on en dissout quelques centigrammes dans l'eau, on ajoute du sulfure de carbone ou du chloroforme, puis quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on y verse peu à peu une solution d'hypochlorite de chaux. Par l'agitation le dissolvant se colore en violet par l'iode mis en liberté. Si l'on continue à ajouter l'hypochlorite en agitant de temps à autre, la solution se décolore complétement; puis, s'il y a du brôme, par une nouvelle addition d'hypochlorite, ce métalloïde est mis en liberté et le dissolvant prend une teinte jaune très-persistante. La benzine qui est si sensible pour reconnaître de petites quantités d'iode ne peut être employée dans cet essai. Le brôme mis en liberté l'attaque aussitôt et ne la colore nullement.

Le procédé recommandé par M. Personne consiste à traiter la dissolution par le sulfate de cuivre, puis par l'acide sulfureux ; tout l'iodure est précipité à l'état d'iodure cuivreux blanc. On filtre et dans la liqueur filtrée, on recherche la présence du brôme par l'eau de chlore et le sulfure de carbone.

II. RECHERCHES DE L'IODE.

RECHERCHES DE TRÈS-PETITES QUANTITÉS D'IODE.

Le liquide supposé contenir un iodure est introduit dans un tube fermé par un bout et on y verse quelques gouttes de sulfure de carbone; ensuite, à l'aide d'un tube de verre, on ajoute goutte à goutte une solution aqueuse de brôme très-étendue (*presque incolore*). Le brôme décompose les iodures sans attaquer les bromures et les chlorures. On agite le mélange, l'iode se dissout dans le sulfure de

(1) H. Rose. — Chimie analytique t. 1, p. 615.

carbone en le colorant. Il faut éviter l'emploi d'un excès de brôme qui détruirait la couleur rose. D'après M. de Luca (1), on arrive ainsi à découvrir facilement l'iode contenu dans 1/100 de milligramme d'iodure de potassium. Au lieu d'eau de brôme, on peut employer la solution suivante préparée au moment de s'en servir : eau distillée 10 gr., hypochlorite de soude 2 gouttes, acide chlorhydrique pur 1 goutte.

La coloration de l'empois d'amidon est encore plus sensible, mais il faut opérer avec beaucoup de précautions dans le maniement des réactifs.

L'eau d'amidon doit être claire et préparée depuis peu de temps. On l'obtient en délayant 1 gr. d'amidon dans 100 gr. d'eau distillée, faisant bouillir pendant quelques minutes, puis on filtre. L'empois doit toujours être employé parfaitement refroidi.

Les réactifs qui ont été proposés pour mettre l'iode en liberté sont fort nombreux; tous donnent de bons résultats entre des mains exercées. M. Chatin (2) donne la préférence à l'acide nitrique fumant; mais surtout à l'acide sulfurique pur et concentré employé comme nous l'indiquerons plus loin. D'autres expérimentateurs se servent d'un mélange de 10 p. d'acide sulfurique et de 1 p. d'acide azotique.

L'eau oxygénée est un réactif très-bon et très-maniable, si ce n'est les soins qu'exige sa préparation; aussi a-t-on proposé l'emploi du bioxyde de barium acidulé par les acides chlorhydrique ou azotique, ce qui revient à faire de l'eau oxygénée (3).

Le gaz nitreux a été indiqué comme étant le plus sensible de tous les réactifs (4). Dans un tube à essai, on introduit une petite quantité d'amidon et d'acide nitrique concentré et l'on chauffe doucement au-dessus d'une lampe à alcool, jusqu'à ce qu'il se manifeste une vive effervescence. On écarte alors la lampe et on dirige le gaz nitreux dans la liqueur que l'on veut soumettre à l'épreuve et à laquelle on a ajouté

(1) De Luca. — Journal de pharmacie et de chimie (3) t. 25, p. 17.
(2) Chatin. — Même recueil (3), t. 17, p. 418.
(3) Alvaro-Reynoso. — Même recueil (3), t. 15, p. 406.
(4) Overbeck. — Même recueil (3), t. 24, p. 72.

préalablement de l'empois d'amidon. S'il y a de l'iode, il se produit une coloration bleue et si l'action du gaz continue, l'iodure d'amidon se dépose en flocons compactes (*Overbeck*).

M. Grange (1) avait déjà indiqué l'acide hypoazotique pur, sans mélange d'acide azotique, se fondant sur ce que ce réactif n'attaque ni les brômures, ni les chlorures.

On peut aussi employer une liqueur obtenue avec : azotite de potasse 0,10, eau distillée 10 gr., acide azotique pur 4 gouttes. Cette liqueur doit être préparée au moment du besoin; elle présente sur l'eau de brôme et la solution hypochloreuse l'avantage de ne pas détruire aussi rapidement la coloration bleue produite.

Quel que soit le réactif dont on fait usage, voici comment il faut opérer. Le liquide supposé contenir un iodure est évaporé à siccité dans une capsule de porcelaine à l'aide d'une douce chaleur ; puis avec une baguette de verre, on promène sur le résidu une goutte d'eau amidonnée, on fait de nouveau dessécher et on laisse refroidir. Alors on ajoute une trace d'un des réactifs et aussitôt la couleur bleue ou violacée apparaît. En opérant ainsi, nous avons pu constater la présence de l'iode dans une goutte d'une solution contenant 1 milligramme d'iodure de potassium dans 100 gr. d'eau, c'est-à-dire avec 1/2000000 de gramme d'iodure de potassium. Toutefois il est nécessaire d'opérer avec les réactifs récemment préparés comme nous l'avons dit, sous peine d'obtenir des résultats négatifs même avec des quantités d'iodure relativement plus notables.

RECHERCHES DE L'IODE DANS DIFFÉRENTS PRODUITS (EAUX MINÉRALES. — EAUX DOUCES. — PLANTES. — URINES, ETC.)

Les procédés de recherches qui ont été indiqués à ce sujet varient avec la nature des substances. Nous en mentionnerons quelques-uns.

La méthode recommandée par MM. Chatin et Bouis est très-simple. Elle s'applique aux eaux douces comme aux eaux de pluie; toutefois

---

(1) GRANGE. — Journal de pharmacie et de chimie, (3), t. 19, p. 425.

elle exige, à certains moments de l'opération, quelques attentions dont l'oubli entraîne certainement la perte de l'iode. Deux ou trois litres d'eau sont additionnés de carbonate de potasse pur (1 décigramme par litre) (1) et évaporés lentement à siccité ; le résidu est immédiatement calciné et broyé dans la capsule même à l'aide d'un tube de verre avec de l'alcool pur à 90°. On décante et on évapore doucement à siccité après avoir ajouté à l'alcool un peu d'eau distillée pour éviter de *grimper*. On calcine légèrement et on reprend le résidu à trois fois par quelques grammes d'alcool pur à 95°. Après addition d'un peu d'eau distillée, on évapore très-doucement dans une capsule de porcelaine à fond obconique et on calcine légèrement. Le résidu qui doit être incolore et presque nul, est traité dans la capsule même par une ou deux gouttes d'eau d'amidon et essayé par les réactifs (acides sulfurique, azotique, sulfazotique).

Le carbonate de potasse doit être en excès notable par rapport aux sels calco-magnésiens et à la matière organique, autrement tout ou partie de l'iode se perdrait au moment de la calcination. L'opération peut aussi manquer si on la termine dans une capsule trop grande et à fond plat.

Si l'eau renferme de la silice et des sels calcaires, elle précipite après l'addition du carbonate de potasse; il est préférable alors de filtrer avant de la soumettre à l'évaporation.

A chaque recherche, il est nécessaire de faire des contre-épreuves à blanc.

Pour reconnaître avec certitude des traces très-faibles d'iode dans les eaux salées ou dans un mélange salin, M. H. Rose se fonde sur la facile réduction des iodates par l'hydrogène naissant. A un certain volume de la liqueur, on ajoute un peu d'eau de chlore, puis de l'acide sulfurique étendu afin de faire passer l'iodure à l'état d'iodate; on y met alors un très-petit fragment de zinc et lorsque le dégagement de gaz, qui du reste doit être très-lent, a duré quelques instants, on ajoute

(1) On peut employer pour cela le carbonate provenant de la calcination du bicarbonate ou du bitartrate de potasse ; ces sels ne contiennent pas d'iode.

quelques gouttes de sulfure de carbone; ce dernier prend une teinte rose.

Cette méthode permet de rechercher la présence de l'iode dans l'acide nitrique qui le renferme toujours à l'état d'acide iodique. On l'étend d'eau et on ajoute un peu de zinc ou d'étain, puis on laisse reposer le tout quelques instants; on enlève alors le métal et on agite avec du sulfure de carbone.

MM. O. Henry et Humbert, dans un mémoire présenté à l'Académie de médecine (décembre 1857) (1), ont indiqué un procédé pour la découverte de petites quantités d'iode et de brôme dans les eaux minérales. Ce procédé est applicable non-seulement aux analyses hydrologiques, mais encore toutes les fois qu'il s'agit de rechercher ces métalloïdes soit après l'usage de ces agents médicamenteux, soit dans les questions de médecine légale. Il présente certains avantages en ce sens qu'il permet d'opérer sur de grandes quantités de liquide sans que l'évaporation soit nécessaire; de plus on ne mélange à l'eau aucune matière qu'on puisse accuser de renfermer elle-même de l'iode. On peut opérer directement sur l'eau ou sur le résidu de son évaporation plus ou moins concentré. A ce liquide on ajoute un léger excès d'azotate d'argent fortement acidulé par l'acide azotique; on laisse déposer pendant 24 heures. Le précipité renferme le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent. Ces sels sont recueillis sur un filtre, soigneusement lavés et bien desséchés. On les mélange intimement avec une petite quantité de cyanure d'argent parfaitement sec, puis on divise la masse avec quelques fragments de verre bien lavés et bien desséchés, et on introduit le tout dans un tube assez long que l'on peut relier à un appareil à dégagement de chlore. Le mélange des sels d'argent ainsi disposé est légèrement chauffé à l'aide d'une lampe à alcool et soumis à un courant de chlore bien lavé et bien desséché. Le chlore déplace le brôme, l'iode et le cyanogène; outre le chlorure d'argent, il se fait de l'iodure et du bromure de cyanogène, corps très-volatils que l'on peut facilement condenser et sur lesquels le chlore sec n'a pas d'action.

(1) Journal de pharmacie et de chimie (3), t. 32, p. 401.

La différence entre les points de sublimation du bromure et de l'iodure de cyanogène, permet de séparer facilement ces deux corps. On plonge dans de l'eau, à 30°, l'extrémité du tube où sont les deux cyanures; en même temps on entoure la partie hors du liquide d'un tampon de coton, qu'on arrose avec quelques gouttes d'éther. Le bromure de cyanogène, volatil à 15°, distille et se condense dans le point refroidi; l'iodure, volatil à 45° seulement, reste à la partie inférieure. Les produits ainsi obtenus sont d'abord soumis à l'examen physique, puis vient le contrôle des propriétés chimiques. Pour cela, on dissout les cristaux dans un peu d'eau distillée ; on y ajoute de l'eau d'amidon, une trace d'acide chlorhydrique et un peu de sulfite de soude; il se fait du sulfate de soude, de l'acide cyanhydrique et l'iode, mis à nu, colore l'amidon en bleu. Il est prudent d'ajouter au mélange un peu d'éther, qui se colore en jaune par le brôme mis en liberté, si ce corps existe dans la matière soumise à l'essai.

On peut encore traiter la solution d'iodure de cyanogène par un très-petit fragment de sodium; il se fait un cyanure et un iodure alcalin. La liqueur est additionnée d'empois d'amidon et évaporée à siccité à une douce chaleur. La capsule, au fond de laquelle se trouve ce mélange, est alors renversée sur une soucoupe, dont le fond est recouvert d'une légère couche de chlorure de chaux. Le chlore ne tarde pas à décomposer l'iodure alcalin, et on arrête l'opération lorsque la coloration est devenue manifeste.

S'il s'agit de découvrir l'iode dans les plantes, c'est dans le produit de l'incinération qu'on doit rechercher ce métalloïde. Celle-ci s'opère en mouillant préalablement les plantes d'une solution de potasse ou de carbonate de potasse bien exempts d'iode. Il faut éviter un trop grand excès d'alcali, qui communiquerait aux cendres de la fusibilité et pourrait entraver l'action des réactifs. Dans ses recherches, M. Chatin (1) faisait bouillir la cendre avec quatre fois son poids d'eau distillée, pendant un quart d'heure; la solution filtrée était mêlée d'empois d'amidon et disposée dans quatre verres. Le premier verre était additionné d'acide

(1) Journal de pharmacie et de chimie, (3) t. 17, p. 418.

sulfurique, le second d'acide nitrique, le troisième de nitrate de potasse et d'acide sulfurique, le quatrième verre était laissé comme terme de comparaison.

M. Bouis recommande de traiter le résidu de l'incinération par de l'alcool de moyenne concentration, à 66°, de manière à obtenir une pâte liante qui s'écrase facilement. On l'épuise par l'alcool à plusieurs reprises. On décante le liquide et on évapore à siccité. Le résidu est introduit dans un petit tube à essai et additionné de une ou deux gouttes de perchlorure de fer; par une très-légère élévation de température, l'iode se dégage, et en exposant au-dessus du mélange du papier amidonné humide, on voit ce dernier prendre une coloration bleue bien marquée. De très-faibles traces d'iode sont décelées par ce moyen.

Le procédé indiqué par M. Bouis s'applique également bien à la recherche de l'iode dans les urines. Lorsqu'elles en renferment une proportion notable, on opère directement; dans le cas contraire, on évapore à siccité un certain volume d'urine; on reprend le résidu par l'alcool et on opère comme précédemment. Les brômures n'étant pas décomposés par le perchlorure de fer, leur présence ne gêne en rien la recherche de l'iode.

Cette méthode permet aussi de doser l'iode contenu dans une eau iodurée. On mesure un litre de l'eau que l'on veut doser; on la met dans une cornue avec addition de perchlorure de fer, et on soumet à la distillation. Tout l'iode passe dans les premiers centimètres cubes; on le recueille dans une solution d'iodure de potassium, et on le dose par une des méthodes que nous allons indiquer.

III. — DOSAGES VOLUMÉTRIQUES DE L'IODE ET DES IODURES.

DOSAGE DE L'IODE LIBRE.

1° *Méthode de M. Bunsen* — Cette méthode est basée sur l'action oxydante qu'exerce l'iode sur une dissolution étendue d'acide sulfureux.

On prépare une solution d'acide sulfureux, que l'on étend d'eau distillée bouillie, de manière qu'elle ne contienne pas plus de 4 à 5 centièmes de son poids d'acide. On commence par la titrer avec une solution normale d'iode, contenant 12 gr. 7 par litre. Pour doser un iode, on dissout un poids connu de matière contenant 1 décigr. d'iode environ, dans 4 à 5 cent. cubes de solution d'iodure de potassium, puis, à l'aide d'une burette, on y verse la solution sulfureuse titrée, de manière à décolorer complètement la liqueur employée. On ajoute alors de l'empois d'amidon, et on dose l'excès d'acide sulfureux par la liqueur normale d'iode, jusqu'à ce qu'on ait une coloration bleue persistante. La différence entre le volume d'acide sulfureux ajouté et celui que l'on a dosé par l'iode normal, donne le volume de la dissolution titrée d'acide sulfureux qui est intervenu dans la première réaction pour transformer tout l'iode en acide iodhydrique. On en déduit le poids de l'iode (127 iode correspondent à 32 acide sulfureux).

La méthode de M. Bunsen est d'un usage délicat, qui ne permet guère son emploi dans l'industrie. La volatilité de l'acide sulfureux, sa facile oxydation, sont de graves inconvénients; de plus, il est nécessaire de l'employer en solution très-étendue. Peut-être obtiendrait-on de meilleurs résultats en se servant d'une dissolution d'acide sulfureux dans la glycérine. Cette dissolution se conserve très-bien; étendue avec de l'eau bouillie, elle pourrait servir comme liqueur iodomètrique.

Méthode de Mohr. — A l'emploi de l'acide sulfureux, Mohr a substitué l'arsénite de soude, dont la solution se conserve très-bien. La liqueur arsénieuse se prépare en dissolvant 4 gr. 95 d'acide arsénieux dans du bicarbonate de soude. On préfère ce sel au carbonate de soude ordinaire, parce qu'il est toujours exempt de sulfites et d'hyposulfites; on étend ensuite la liqueur de manière à ce qu'elle occupe un litre.

La solution normale d'iode est préparée avec 1 gr. 27 d'iode pur, que l'on dissout dans un litre d'eau, à l'aide de l'iodure de potassium.

Pour essayer un iode, on en pèse 1 gr. 27, que l'on place dans un mortier en porcelaine avec un volume connu et en excès de la dissolution arsénieuse titrée, et l'on triture l'iode sous le liquide. Tout se dissout, et la liqueur reste incolore. On ajoute alors de l'empois d'a-

midon, et l'on titre au bleu par la solution normale d'iode, de manière à déterminer l'excès d'arsénite de soude ajouté.

Quand l'iode est à l'état d'iodure, on en met un poids connu dans un ballon avec de l'eau et un excès de perchlorure de fer. Le ballon communique, par un tube à dégagement, avec un matras à long col, contenant un volume connu et excédant d'arsénite de soude. Par l'ébullition, l'iode est chassé et vient se dissoudre dans la liqueur arsénieuse. Quand on n'aperçoit plus trace de vapeur d'iode, on ajoute de l'amidon et on détermine, comme précédemment, par la liqueur normale d'iode, l'excès d'arsénite de soude.

3° *Procédé de MM. Fordos et Gélis.* — Cette méthode repose sur l'action qu'exerce l'hyposulfite de soude sur l'iode d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{2(S^2O^2,NaO)}_{\text{hyposulfite de soude.}} + I = NaI + \underbrace{S^4O^5,NaO}_{\text{tétrathionate de soude.}}$$

On prépare une solution contenant 24 gr. 80 d'hyposulfite de soude pur et cristallisé (NaO, S^2O^2, 5Aq), pour 1000 cent. cubes. Un cent. cube de cette liqueur représente 0 gr. 0127.

A la solution iodée on ajoute de l'empois d'amidon, puis de l'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration complète. La quantité d'iode est indiquée par le nombre de centimètres cubes de solution d'hyposulfite.

Cette méthode ne donne des résultats exacts qu'à la condition de titrer la liqueur d'épreuve toutes les fois qu'on a une analyse à faire. C'est là un inconvénient grave pour les arts industriels; de plus, le moment exact de la décoloration est difficile à saisir.

4° *Méthode de M. Bobierre pour le titrage de l'iode commercial.* — Cette méthode est une modification apportée à celle de Mohr, à la suite de la remarque faite par M. Bobierre, que, même en employant de l'empois très-frais, la netteté de la réaction est difficile à saisir, la couleur bleue franche étant précédée de nuances lie de vin, violet, etc., qui disparaissent par l'agitation (1).

(1) Union pharmaceutique, 1869, p. 15.

M. Bobierre opère un dosage direct en substituant à la réaction de l'amidon, la coloration rouge que l'iode donne à la benzine. Voici le mode opératoire : on prépare une solution concentrée d'iodure de potassium *qui devra rester invariable pour une série d'essais déterminés*. Cette solution est destinée à recevoir l'iode à essayer.

La liqueur arsénieuse se prépare en faisant dissoudre 4 gr. 95 d'acide arsénieux et 14 gr. 5 de carbonate de soude pur et cristallisé dans 1 litre d'eau. On prépare ensuite une solution assez concentrée de bicarbonate de soude.

Dans un petit flacon de 125 centimètres cubes environ, à large ouverture et bouché à l'émeri, on introduit 10 centimètres cubes d'arsénite de soude et 5 centimètres cubes de solution de bicarbonate de soude ; le tout est additionné de 4 centimètres cubes environ de benzine parfaitement incolore.

D'un autre côté, on pèse un certain poids d'iode bien pur que l'on fait dissoudre dans la solution concentrée d'iodure de potassium, de manière à avoir 100 centimètres cubes. On agite et on verse dans une burette. En faisant tomber goutte à goutte la solution iodée dans l'arsénite et agitant vivement, on voit la coloration brune disparaître instantanément ; mais à peine l'arsénite est-il transformé, que des traces d'iode libre donnent lieu à un double phénomène : 1° la benzine devient rose ; 2° le liquide aqueux prend une teinte jaunâtre très-sensible. Ce premier essai fait avec de l'iode pur a pour but de déterminer le titre de l'arsénite de soude.

Un second essai fait sur l'iode à titrer employé sous le même poids donne immédiatement la richesse cherchée.

Les volumes de dissolution employés sont en effet inversement proportionnels à la quantité d'iode réel à déterminer.

Cette méthode est simple, rapide et basée sur des réactions très-sensibles.

DOSAGE DES IODURES.

Méthode de M. Dupré. — Ce procédé est fondé sur la transformation de l'iode en acide iodique sous l'influence du chlore et de l'eau. L'eau chlorée, facilement altérable, est remplacée par la dissolution

d'hypochlorite de soude ou de chaux ; il est nécessaire d'opérer avec des dissolutions étendues.

On titre d'abord la solution chlorée à l'aide d'une quantité connue d'iode. Pour cela, à 1 litre d'eau distillée on ajoute 1 gr. 308 d'iodure de potassium pur qui renferme 1 gr. d'iode. On mesure 10 centimètres cubes de cette liqueur qui représente 1 centigramme d'iode ; on l'introduit dans un flacon bouché à l'émeri de la capacité de 200 à 300 centimètres cubes ; on y ajoute du chloroforme ou du sulfure de carbone, ou encore de la benzine, 4 centimètres cubes, puis quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur, et enfin, peu à peu, la solution d'hypochlorite, en ayant soin d'agiter de temps en temps. On continue à verser ainsi l'hypochlorite jusqu'à ce que le dissolvant devienne incolore. On note le nombre de centimètres cubes correspondant.

On répète la même opération avec la liqueur à titrer préparée dans les mêmes proportions que la liqueur normale et on en déduit sa richesse en iode.

Cette quantité est directement proportionnelle au nombre de centimètres cubes de solution chlorée employée.

La méthode de M. Dupré donne des résultats très-précis, lorsqu'on a soin d'éloigner de la solution tous les corps qui pourraient être attaqués par le chlore ou l'iode (1).

Procédé de M. S. Rabourdin. — Le procédé proposé par M. S. Rabourdin (2) pour le dosage de l'iode à l'aide de chloroforme, s'applique surtout aux substances organiques et particulièrement à l'huile de foie de morue.

Pour faire cette recherche, à 50 grammes d'huile de foie de morue on ajoute 5 grammes de potasse caustique en dissolution dans 15 grammes d'eau distillée et l'on chauffe ce mélange dans une cuiller de fer jusqu'à destruction complète de la matière organique. Le résidu de la combustion est lessivé avec une petite quantité d'eau distillée, et, après avoir filtré, on y ajoute 10 gouttes d'acide azotique, 1 à

(1) Poggiale. — Traité d'analyse chimique.

(2) Journal de pharmacie et de chimie, (3), t. 19, p. 13.

2 grammes d'acide sulfurique concentré et 4 grammes de chloroforme, puis on agite vivement. Par le repos, le chloroforme se dépose coloré en violet.

D'un autre côté, on prépare une liqueur titrée renfermant 1 centigramme d'iodure de potassium pour 100 grammes d'eau distillée, de sorte que 10 grammes représentent un milligramme d'iodure. On prend donc 10 grammes de cette dissolution, on y ajoute 2 ou 3 gouttes d'acide nitrique, 20 gouttes d'acide sulfurique et 4 grammes de chloroforme; par l'agitation on obtient une coloration que l'on compare à la nuance donnée par l'huile de foie de morue; on est ordinairement obligé d'ajouter 1, 2 ou 3 grammes de liqueur titrée pour que la nuance soit de même intensité.

M. S. Rabourdin a essayé les huiles de foie de morue brune, blonde et blanche du commerce, et pour obtenir une coloration d'intensité égale à celle donnée par 50 grammes d'huile, il a employé en moyenne, pour l'huile brune, 14 grammes de liqueur titrée, ce qui correspond à 0 gr. 0014 d'iodure de potassium, et pour les deux autres espèces 12 grammes seulement de liqueur: 50 gr. d'huile renfermeraient donc sensiblement 0 gr. 001 d'iode.

M. S. Rabourdin fait remarquer en outre que le chloroforme pur prend une belle couleur violette en dissolvant une petite quantité d'iode, tandis qu'on n'obtient plus qu'une teinte vineuse s'il contient de l'éther éthylique, même en petite quantité.

Procédé de M. de Luca. — M. de Luca (1) a appliqué au dosage de l'iode le procédé qu'il a indiqué pour la recherche de cette substance.

On prépare une solution normale de brôme en dissolvant 1 gramme de brôme dans 4 litres d'eau distillée. On prend 40 centimètres cubes de cette dissolution et on y ajoute 960 centimètres cubes d'eau de manière à compléter 1 litre. Chaque centimètre cube de cette nouvelle solution contiendra 1/100 de milligramme de brôme.

Deux pipettes effilées et graduées sont nécessaires pour faire cette opération, l'une pour prendre l'eau brômée, l'autre pour prendre le

(1) Journal de Pharmacie et de Chimie, (3), t. 25, p. 22.

sulfure de carbone, car il est nécessaire d'employer toujours la même quantité de sulfure afin de mieux apprécier la nuance de coloration sous le même volume de liquide. Les deux pipettes peuvent être remplacées par deux burettes convenablement graduées.

Après une première opération, on enlève le sulfure de carbone coloré par l'iode ; on le remplace par une nouvelle portion de ce liquide et on répète ce traitement jusqu'à ce que le sulfure ne se colore plus.

La quantité de brôme employée, diminuée de celle qui n'a pas coloré le sulfure de carbone indique, par un simple calcul fondé sur les équivalents chimiques, la quantité d'iode mise à nu et contenue dans la substance analysée.

La solution normale de brôme employée doit être ajoutée par gouttes et on doit déterminer d'avance combien de gouttes forment un centimètre cube.

M. de Luca a appliqué son procédé pour doser à la fois le chlore, le brôme et l'iode contenus dans un mélange donné. Ce problème, toujours difficile par les méthodes ordinaires, se résout très-facilement de la manière suivante :

A l'aide d'une solution titrée d'azotate d'argent on détermine la quantité d'argent nécessaire pour précipiter les trois métalloïdes, puis, au moyen de la liqueur normale de brôme, on dose l'iode ; enfin à l'aide d'une solution titrée de chlore, on dose ensemble le brôme et l'iode, et on obtient ainsi les éléments nécessaires au calcul.

La solution de chlore doit être très-étendue et titrée avant l'expérience à l'aide d'une dissolution titrée d'iodure de potassium. On procède pour cela avec le sulfure de carbone comme on l'a indiqué dans l'essai précédent.

Vu et permis d'imprimer:

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
A. MOURIER.

Bon à imprimer :

Le Directeur de l'École,
BUSSY.

BIBLIOGRAPHIE

Liste des principaux mémoires qui ont été publiés sur l'iode et ses combinaisons.

Annales de Physique et de Chimie

Première série, (1813 à 1816).

Colin. — Note sur quelques combinaisons de l'iode, t. 91, p. 252.

Colin et Gaultier de Claubry. — Mémoire sur les combinaisons de l'iode avec les substances végétales et animales, t. 90, p. 87.

Courtois. — Découverte d'une nouvelle substance dans le varech, t. 88, p. 304.

Clément. — Communication à l'Institut sur la découverte de Courtois, t. 88, p. 306.

H. Davy. — Lettre à Cuvier sur la substance de Courtois, t. 88, p. 322. — Expériences sur un composé d'iodine et d'oxygène, t. 96, p. 289.

Gaultier de Claubry. — Recherches sur l'existence de l'iode dans l'eau de la mer, dans plusieurs plantes de la famille des algues, t. 93, p. 73 et 113.

Gay-Lussac. — Note sur deux nouveaux acides formés par l'iode, t. 88, p. 311 et 319. — Mémoire sur l'iode, t. 90, p. 5.

Vauquelin. — Expériences sur l'iode, t. 90, p. 206 et 239.

Deuxième série, (1816 à 1840).

(T. 1 à 30, 1816 à 1825).

Angelini. — Découverte de l'iode dans l'eau minérale de Sales (Piémont), t. 23, page 419.

Balard. — Note pour servir à l'histoire naturelle de l'iode, t. 28, p. 178.

Boussingault. — Sur l'existence de l'iode dans l'eau d'une saline de la province d'Antioquia, t. 30, p. 91.

Caillot. — Note sur un composé nouveau de l'iode, t. 29, p. 220. — Sur la préparation de l'iodure de potassium, t. 22, p. 135.

Cantu. — Présence de l'iode dans certaines eaux minérales sulfureuses, t. 28, p. 211.

Coindet. — Découverte d'un nouveau remède contre le goître, t. 15, p. 49. —

Nouvelles recherches sur les effets du traitement et les précautions à suivre, t. 16, p. 252.

FARADAY. — Découverte d'un hydrocarbure d'iode, t. 16, p. 88.

FYFE (André). — Expériences pour déterminer quelles sont les substances qui contiennent de l'iode, t, 12, p. 405.

GAULTIER DE CLAUBRY. — Lettre sur les substances qui contiennent de l'iode, t. 13, p. 298.

HOUTTON-LABILLARDIÈRE. — Sur la combinaison des hydrogènes phosphorés avec l'acide iodhydrique, t. 6, p. 304.

SERULLAS. — Sur l'iodure de potassium, l'acide hydriodique et l'hydriodure de carbone, t. 20, p. 123. — Nouveau moyen pour obtenir ce nouveau composé; lettre à ce sujet, t. 22, p. 172 et 222.— Découverte du proto-hydriodure de carbone, t. 25, p. 311 et du cyanure d'iode, t. 27, p. 184.

VAUQUELIN. — Sur l'existence de l'iode dans le règne minéral, t. 29, p. 99.

(T. 31 à 60, 1826 à 1835).

BERZÉLIUS. — Poids atomique de l'iode, t. 40, p. 430.

BOULLAY (Polydore). — Mémoire sur les iodures doubles, t. 34, p. 337.

BOUSSINGAULT. — Mémoire sur les salines iodifères des Andes, t. 54, p. 163.

DUMAS. — Recherches sur l'iodoforme, t. 56, p. 122.

DARCET (Félix). — Nouveau procédé pour obtenir le gaz hydriodique en grande quantité et parfaitement pur, t. 37, p. 220.

GAULTIER DE CLAUBRY. — Action de l'acide hyponitrique sur l'acide iodique, t. 46, p. 221.

LASSAIGNE. — Mémoire sur les iodures de platine, t. 51, p. 113.

LAURENT. — Note sur l'iodure d'aldéhydène, t. 60, p. 326.

LIEBIG. — Lettre à Gay-Lussac sur la présence de l'iode dans les eaux minérales, t. 31, p. 335.

LUGOL. — Extrait d'un rapport du Dr Lugol sur l'emploi de l'iode dans les maladies scrofuleuses, t. 42, p. 302.

MAGNUS et AMMERMÜLLER. — Sur l'acide hyperiodique, t. 53, p. 92.

MITSCHERLICH. — Nouveau degré d'oxydation de l'iode et sur les combinaisons de l'iode avec le carbone, t. 37, p. 84.

PLISSON et HENRY fils. — Recherches sur les combinaisons de l'iode avec l'arsenic, t. 39, p. 265.

SÉRULLAS. — Sur les iodures de carbone, t. 39, p. 225. — Sur l'éther iodhydrique, t. 42, p. 119. — Observation sur l'iodure d'azote, t. 42, p. 200. — Note sur l'acide iodique et les iodates, t. 43, p. 113 et 216. — Sur le chlorure d'iode, t. 43, p. 208. — Action de l'acide iodique sur la morphine, t. 43, p. 211. — Mémoire sur les chlorures d'iode, t. 45, p. 59 et

190. — Sur un nouveau procédé pour obtenir l'acide iodique pur, et sur la précipitation des alcalis végétaux par cet acide, t. 45, p. 59 et 274.

WŒHLER et LIEBIG. — Iodure de benzoïle, t. 51, p. 291.

(T. 61 à 95, 1836 à 1840).

AIMÉ. — Action de l'iode sur l'alcool nitrique, t. 64, p. 217.

DUPASQUIER. — L'iode réactif des eaux sulfureuses, — sulfhydromètre, t. 73. p. 310.

LASSAIGNE. — Observation sur un composé d'iode et de bichlorure de mercure, t. 63, p. 106.

MARCHAND (R. F.). — Sur la composition d'iodure d'azote, t. 72, p. 222.

MILLON. — Action de différents corps sur l'iodure d'azote, t. 69, p. 78.

PELLETIER. — Action de l'iode sur les bases salifiables organiques, t. 63, p. 164.

ROSE (H.).— Action de l'ammoniaque sur le biiodure de mercure, t. 62, p. 324.

Troisième série (1840 à 1863).

(T. 1 à 30, 1840 à 1851).

BINEAU. — Recherches sur les produits de l'action de l'iode et du chlore sur l'ammoniaque, t. 15, p. 71.

CORENWINDER. — Mémoire sur les combinaisons définies de l'iode et du phosphore, t. 30, p. 242.

JACQUELAIN. — Sur les divers procédés connus pour la préparation de l'acide iodique, t. 30, p. 331.

MELSENS. — Mémoire sur l'emploi de l'iodure de potassium pour combattre les affections saturnines et mercurielles (1er Mémoire), t. 26, p. 215.

MILLON. — Mémoire sur l'acide iodique libre et combiné, t. 9, p. 400. — Action de l'acide nitrique sur l'iode, t. 12, p. 336. — Sur deux nouvelles combinaisons oxygénées de l'iode, t. 12, p. 353. — De l'oxydation des substances organiques par l'acide iodique, t. 13, p. 29.

NIEPCE DE SAINT-VICTOR. — Mémoire sur des propriétés particulières de l'iode, t. 22, p. 85.

VARINGTON. — Sur le changement de couleur du biiodure de mercure, t. 7, p. 416.

(T. 31 à 69, 1851 à 1863).

BEILSTEIN. — Sur la réaction de l'iodure de phosphore sur la glycérine, t. 64, p. 362.

BERTHELOT et DE LUCA. — Action de l'iodure de phosphore sur la glycérine (1er Mémoire), t, 43, p. 257. (2e Mémoire), t. 44, p. 350. (3e Mémoire), t. 48, p. 286.

BERTHELOT. — Synthèse de l'éther iodhydrique au moyen du gaz oléfiant, t. 61, p. 81.

BOUTLEROW. — Mémoire sur l'iodure de méthylène, t. 53, p. 313.

BRODIE. — Action de l'iode sur le phosphore, t. 39, p. 492.

BROWN (J.). — Méthode pour substituer l'iode à l'hydrogène dans les composés organiques, t. 45, p. 485.

BUNSEN. — Composition de l'iodide nitrique, t. 39, p. 74. — Dosage volumétrique de l'iode, t. 41, p. 342.

CASASECA. — Recherches sur la quantité d'iode contenue dans les tabacs cultivés à l'île de Cuba. — Quelques observations sur la méthode de dosage de M. de Luca, t. 45, p. 477.

GAL. — Action de l'iode sur l'anhydride acétique, t. 66, p. 194.

GÜTHRIE. — Sur l'iodure d'acétyle, t. 53, p. 250.

HERAPATH. — Sur la préparation du sulfate d'iodoquinine, t. 40, p. 249.

HOFFMANN (A.-W.). — Préparation du diiodure de méthylène, t. 61, p. 224.

JOBIN et LIÈS-BODART. — Préparation de l'iodure de calcium, t. 54, p. 363.

KERSTING. — Sur le dosage de l'iode, t. 41, p. 493.

LANGLOIS. — Nouvelles recherches sur l'acide hyperiodique et ses sels, t. 34, p. 257. — Sur l'iodocyanure de potassium, t. 60, p. 220.

LAUTEMANN. — Iodure de picrammonium, t. 68, p. 45. — Action de l'acide iodhydrique sur l'acide lactique, t. 59, p. 202.

LIEBIG. — Recherches de l'iode dans les eaux minérales, t. 47, p. 193.

MITSCHERLICH. — Sur les formes cristallines et les états isomériques de l'iode, t. 46, p. 301.

MORIDE (Ed.). — De l'analyse qualitative et quantitative de l'iode et de sa séparation du brôme et du chlore à l'aide de la benzine et de l'azotate d'argent, t. 39, p. 448.

PÉAN DE SAINT-GILLES. — Remarques sur l'oxydation par l'iode de divers composés du soufre et de l'arsenic, t. 57, p. 221.

SCHNEIDER. — Sur le triiodure de bismuth, t. 50, p. 487.

SIMPSON MAXWELL. — Action du chlorure d'iode sur l'éthylène et le propylène, t. 65, p. 366 et t. 68, p. 219.

SONNENSCHEIN. — Action de l'iodure d'éthyle sur le précipité blanc, t. 51, p. 486.

WELTZEIN. — Action de l'iode et du chlore sur le nitrate d'argent, t. 47, p. 373. — Sur les periodures des ammoniaques composées, t. 43, p. 123 et t. 49, p. 113.

Quatrième série, (1864 à 1871).

Berthelot. — Décomposition de l'iodure d'éthylène, par l'eau, t. 3, p. 211. — Action de l'iode et de l'acide iodhydrique sur l'acétylène, t. 9, p. 428. — Méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composées organiques, emploi de l'acide iodhydrique, t. 20, p. 392 et 416. — Chaleur mise en jeu dans les décompositions de l'acide iodhydrique, t. 20, p. 460.

Ditte. — Recherches sur l'acide iodique et ses principaux composés minéraux, t. 21, p. 5.

Erlenmeyer. — Sur l'iodocyanamylène, t. 2, p. 492.

Jœrgensen.— Recherches sur les périodures des alcalis organiques, t. 11, p. 114.

Kékulé. — Action de l'acide iodhydrique sur les composés iodo-substitués, t. 2, p. 477.

Max-Bérend. — Sur le tétraiodure d'acétylène, t. 6, p. 499.

Melsens. — Sur l'emploi de l'iodure de potassium dans les empoisonnements métalliques (2e Mémoire), t. 6, p. 251.

Payen. — Iodure de potassium et réactions comparées des iodures, bromures et chlorures alcalins, t. 6, p. 221 et t. 7, p. 376.

Tilden. — Sur les periodures de quelques bases organiques, t. 5, p. 487.

Journal de Pharmacie et de Chimie

Première série (1809 à 1830).

Baup. — Sur la préparation et les propriétés des hydriodates de potasse simple et ioduré, t. 9, p. 37, 41 et 121.

Berthelot. — Note sur un iodure double de potassium et de plomb, t. 13, p. 308. — Sur l'iodure de plomb, t. 13, p. 412. — Sur la préparation de l'hydriodate de potasse, t. 14, p. 44. — Observations pour servir à l'histoire des iodures métalliques, t. 14, p. 185 et 610. — Sur l'iodure de cuivre ammoniacal, t. 15, p. 445.

Boullay (Polydore). — Note sur les chlorures et les iodures doubles, t. 12, p. 638. — Mémoire sur les iodures doubles et rapport de Gay-Lussac et Thénard, t. 13, p. 338 et 435.

Caillot. — Préparation de l'hydriodate de potasse, t. 8, p. 473 et t. 9, p. 196.

Caillot et Corriol. — Note sur une combinaison du deutoiodure de mercure avec l'ammoniaque, t. 9, p. 381.

Casaseca. — Procédé pour reconnaître de très-petites quantités d'iode, t. 15, p. 337.

COINDET. — Emploi de l'iode contre le goître, t. 6, p. 485.
COURTOIS. — Découverte de l'iode (Bulletin de Pharm., t. 5, p. 571).
DUBLANC jeune. — Note relative à la préparation de l'iodure de potassium, t. 14 p. 44.
FAU. — Remarque sur la préparation de l'iodure de potassium, t. 11, p. 403.
GAY-LUSSAC. — Travaux sur l'iode (Bulletin de pharm., t. 6, p. 31, et Journal, t. I, p. 2).
HENRY fils et GAROT, — Action réciproque du sulfure d'antimoine et de l'iode t. 10, p. 511.
HENRY père. — Quelques observations sur les préparations d'iode, les médicaments composés avec ce corps et les hydriodates et sur les iodures, t. 8, p. 97. — Mémoire sur la préparation des iodures, t, 13, p. 403.
HOTTOT et SERULLAS, — Rapports sur les travaux de Plisson relatifs à l'iodure d'arsenic, t. 14, p. 49, 163, 168.
HOUTON-LABILLARDIÈRE. — Mémoire sur les combinaisons des hydrogènes phosphorés avec l'acide iodhydrique, t. 3, p. 454.
LUGOL, — Des préparations pharmaceutiques d'iode employées par M. Lugol contre les maladies scrofuleuses, t. 15, p. 519. — Administration de l'iode dans des bains, t. 16, p. 202.
PELLETIER. — Action de l'iode sur l'amidon (Bulletin de Pharm., t. 6, p. 289).
PLANCHE et SOUBEIRAN. — Expériences sur l'action réciproque du protochlorure de mercure et de l'iode, t. 12, p. 651.
PLISSON. — Notes sur l'iodure d'arsenic, t. 14, p. 46, 158, 163, 592.
SÉRULLAS. — Hydriodure de carbone, t. 9, p. 514, et t. 10, p. 454. — Découverte du cyanure d'iode, t. 10, p. 256. — Emploi de l'iodure d'antimoine pour préparer l'iodure de potassium, t. 14, p. 19. — Préparation de l'éther hydriodique, t. 15, p. 444. — Acide iodique, réactif de la morphine, t. 16, p. 206.
SOUBEIRAN. — Mémoire sur la fabrication de l'iode, t. 13, p. 421.
STRATINGH. — Mémoire sur l'iode, t. 9, p. 236.
TADDEY. — Préparation de l'iodure de potassium avec l'iode et l'hydrosulfate de potasse, t. 10, p. 179, et t. 11, p. 403.
VAN-MONS. — Procédé pour obtenir l'iode, t. 6, p. 239.
VOGEL. — De l'iode dans une eau minérale de Bavière, t. 13, p. 19.
VIREY. — Sur son existence probable chez plusieurs mollusques, t. 8, p. 317.

Deuxième série (1831 à 1842.)

AMMERMÜLLER et MAGNUS. — Acide hyperiodique, t. 20, p. 26.
ARTUS (W.). — Action chimique de la lumière sur l'iodure de mercure, t. 22, p. 607.

BERTHELOT. — Iodures de mercure, leur préparation, t. 17, p. 456.
BIETT. — Protoiodure de mercure. — Son emploi dans la syphilis, t. 18, p. 682.
BOUCHARDAT. — Recherches sur l'iodoforme, t. 23, p. 1.
BOULLAY (Polydore). — Note sur l'iodure de plomb et la solubilité de ce sel, t. 17, p. 314.
BOUTIN. — Acide iodique, sa préparation, t. 19, p. 222.
BUCHANAN. — Iode, son action thérapeutique à haute dose, t. 23, p. 301.
BUSSY. — Iode et brôme, note sur leur préparation, t. 23, p. 17. — Existence de l'iode dans les produits de la combustion des houilles, t. 25, p. 718.
CAVENTOU. — Iodure de plomb, t. 17, p. 266.
DENOT. — Mémoire sur les iodures de plomb, t. 20, p. 1.
DESPAN. — Iodure de cinnamyle, t. 26, p. 207.
DUPASQUIER (Alph.). — Sulfhydromètre, t. 26, p. 576. — Protoiodure de fer; sa préparation et formules pour son administration, t. 27, p. 117.
FILHOL. — Action de l'acide chlorhydrique sur les iodates alcalins, t. 25, p. 431, 506.
FORDOS. — Recherches sur les iodures d'or, t. 27, p. 653.
GIRAULT (J.). — Mémoire sur les iodures de potassium et de sodium, t. 27, p. 388.
GIBERT. — Sirop et pilules de deutoiodure ioduré de mercure, t. 27, p. 634.
GMELIN. — Iode, sa présence dans l'huile de foie de morue, t. 26, p. 199.
GRÉGORY (W.). — Note sur les iodures de plomb, t. 18, p. 24.
GUIBOUTR — Sur l'éponge calcinée, t. 18, p. 201.
HASHOFF. — Action de l'iode sur les huiles essentielles, t. 17, p. 117.
HENRY fils. — Iodure de plomb, t. 17, p. 267. — Iodures de barium et de strontium; leur préparation, t. 18, p. 134. — Iodures de sodium et de potassium; leur transformation en oxysels par les corps oxygénants, t. 18, p. 345.
JONAS. — Réaction de l'iode sur l'hydrate d'amidon, t. 23, p. 146.
LANGLOIS. — Recherches sur l'iodure d'amidon, t. 20, p. 576.
LASSAIGNE. — Iodures de platine, t. 19, p. 236. — Iodure d'amidine, influence de la température snr sa solution, t. 20, p. 28.
LIEBIG. — Chlorure d'iode et préparation de l'acide iodique, t. 18, p. 209. — Iodure de sodium, retiré de l'iodate de soude, sa décomposition, t. 25, p. 14.
LUGOL. — Iode; son emploi dans les maladies scrofuleuses, t. 17, p. 381.
MAROSEAU. — Note sur l'iodure de potassium, t. 18, p. 302.
MEILLET. — Iodure d'or; sa préparation, t. 27, p. 665.
SEMENTINI. — Sur l'acide iodeux, t. 21, p. 254.

SIMON et LANGONNÉ. — Acide iodique; sa décomposition par les matières animales, t. 26, p. 744.
SOUBEIRAN. — Chloride d'iode, t. 23, p. 49. — Iodure double d'arsenic et de mercure, t. 27, p. 744.
STEIN. — Iode, sa présence dans l'huile de foie de morue, t. 27, p. 94.
THOMSON. — Acide iodique; nouvelle méthode pour le préparer, t. 23, p. 145.
VOGEL. — Action de divers corps sur l'iodure de potassium, t. 27, p. 163 et suivantes.
YNESTRA. — Iode, sa présence dans les minerais et les plantes, t. 23, p. 29.

Troisième série (1843 à 1864).

AELSMANN et KRAUT. — Action de l'iode sur l'essence d'anis, t. 37, p. 156.
BARRESWILL (Ch.). — Faits pour servir à l'histoire de l'iode, t. 24, p. 346.
BAUDRIMONT (E.). — Note relative au biiodure de potassium, t. 39, p. 45. — Sur l'iodure d'amidon, t. 39, p. 45.
BECHAMP (A.). — Sur la coloration de l'amidon par l'iode, t. 28, p. 303.
BECHI. — Nouvelle méthode pour extraire l'iode de ses dissolutions, t. 20, p. 5.
BERTHELOT. — Lettre aux rédacteurs sur l'iode des eaux, t. 34, p. 65. — Synthèse de l'éther iodhydrique au moyen du gaz oléfiant, t. 39, p. 283.
BERTHET. — Essai de la pureté de l'iodure de potassium, t. 10, p. 187.
BLONDLOT. — Note sur la propriété de l'amidon de se colorer en bleu par l'iode, t. 28, p. 45.
BOINET. — De l'alimentation iodée, t. 37, p. 303. — Vin iodé naturel, t. 40, p. 421.
BONET (D.-M.). — Abondance de l'iode dans les algues des Asturies, t. 14, p. 119.
BONJEAN. — Recherche de l'iode dans les eaux minérales, t. 4, p. 67.
BOUCHARDAT. — Note sur l'iodoforme, t. 4, p. 18.
BOUDET (Félix). — Sur le sirop d'iodure de fer, t. 9, p. 28. — Préparation de l'iodure de plomb, t. 11, p. 274. — Rapport sur les iodures de chlorure mercureux, t. 35, p. 341. — Observation au sujet de l'iodisme constitutionnel, t. 37, p. 385.
BOUQUET. — Observations relatives au sujet de l'iode dans les eaux atmosphériques, t. 34, p. 133.
BUSSY. — Rapport sur les travaux de M. Chatin, relatifs à la recherche de l'iode, t. 22, p. 364.
BUTTLEROW. — Sur l'iodoforme, t. 39, p. 76.
CAP. — Notice historique sur Courtois et sur la découverte de l'iode, t. 20, p. 131.

Huraut-Moutillard. — Examen des différents modes de préparation de l'iodure de plomb, t. 15, p. 34. — Sur l'iodognosie de M. Dorvault, t. 18, p. 145.

Jacquelin. — Sur l'acide iodique, t. 19, p. 209.

Jammes. — Action de l'iode sur les oxydes par l'intermédiaire de l'eau, t. 3, p. 356.

Kemper. — Sur l'iodure d'amidon, t. 44, p. 455.

Kuhn et Meurer. — Préparation de l'acide arsénieux iodé, t. 14, p. 444.

Labouré. — Sur les iodures, t. 4, p. 325.

Lamy (Ch.). — Existence de l'iode dans la betterave, t. 18, p. 33.

Lassaigne. — Procédé pour apprécier de petites quantités d'iodures dans les bromures, t. 2, p. 206. — Sur le degré de sensibilité des réactifs pour l'iode et ses composés, t. 19, p. 428.

Latini et Viale. — Nouvelle méthode pour reconnaître l'iode dans ses combinaisons, t. 29, p. 406.

Lautemann. — Préparation de l'éther iodhydrique, t. 37, p. 310.

Lembert. — Sur la présence de l'iode dans l'acide nitrique du commerce, t. 1, p. 297. — Sur sa présence dans le nitrate de soude, t. 3, p. 201. — Sa présence dans les calcaires, t. 19, p. 240.

Liebig. — Recherches de l'iode dans les eaux minérales, t. 29, p. 478 et t. 30, p. 114. — Préparation de l'iodure de potassium et des iodures alcalins, t. 33, p. 285 et t. 41, p. 520.

Loeve. — Sur l'essai de l'iode en présence des matières organiques, t. 35, p. 78.

De Luca. — Des moyens de constater la présence de l'iode et d'en déterminer la proportion, t. 27, p. 17. — Recherches de l'iode dans l'air, l'eau de pluie, etc., t. 26, p. 250; t. 32, p. 414; t. 33, p. 32 et t. 36, p. 288. — Dosage de l'iode par la voie sèche, t. 37, p. 114.

Luchs. — Sur l'extraction de l'iode, t. 43, p. 426.

Macadam (Stevenson). — Sur l'existence de l'iode dans différentes plantes, t. 23, p. 316.

Magnes-Lahens. — Sur l'iodure d'amidon soluble, t. 19, p. 243 et t. 21, p. 13.

Marchand (E.). — Lettre sur l'origine de l'iode des eaux, t. 18, p. 358. — Nouvelles recherches sur la présence de l'iode dans les eaux atmosphériques, t. 33, p. 401.

Mayer (W.). — Recherche par la voie humide de l'iode et de ses composés, t. 29, p. 127.

Meyrac. — Sur la présence des iodures et des bromures dans les oscillariées, t. 17, p. 450.

Millon. — Production de l'iodoforme, t. 9, p. 136.

Mohr. — Sur l'iodure de potassium, t. 40, p. 157.

UBALDINI. — Action de différents réactifs sur l'iodure de potassium, t. 36, p. 292.

VAN DEN CORPUT. — Sur l'iodure d'antimoine et ses usages dans la thérapeutique, t. 41, p. 527 et t. 45, p. 554.

VIALE. — Nouvelles études sur la recherche de l'iode dans les eaux minérales et potables, t. 37, p. 343.

WERTHER. — Sur l'iodure et le bromure de barium, t. 46, p. 69.

WILL et RHODIUS. — Action de l'iode sur les essences d'anis et de fenouil, t. 14, p. 129.

Quatrième série.

(1865, 1866, 1867, 1868).

CARREY LÉA et BUCHNER. — Recherche de l'iode, t. 5, p. 233.

DEVILLE et FIZEAU. — Sur les propriétés de l'iodure d'argent, t. 6, p. 435.

DUROY. — Sur l'iodure d'amidon, t. 7, p. 290.

FRÉSÉNIUS. — Dosage de l'iode dans les résidus de la fabrication des couleurs d'aniline, t. 7, p. 316.

GUICHARD. — Sur l'iodure d'amidon, t. 7, p. 271.

HLASIWETZ. — Dissolution de l'iode dans différentes substances organiques, t. 6, p. 240.

KOLLER. — Sa solubilité dans le tannin, t. 4, p. 237.

LARONDE. — Nouveau moyen de déceler l'iode dans les liquides qui le renferment, t. 3, p. 356.

MAGNES-LAHENS. — Sur l'iodure d'amidon, t. 3, p. 406.

PAYEN. — Sur l'iodure de potassium, t. 2, p. 367 et t. 3, p. 400. — Iodure d'amidon, t. 3, p. 96.

PERSONNE. — Décoloration de l'iodure d'amidon par la chaleur, t. 3, p. 94.

QUESNEVILLE. — Sur l'iodure d'amidon soluble, t. 8, p. 30.

(1869, 1870, 1871, et 1872).

BOBIERRE. — Titrage volumétrique de l'iode commercial, t. 9, p. 5.

LEUCHS. — Présence de l'iode dans la poussière des hauts-fourneaux, t. 9, p. 236.

LIEBEN. — Ioduration des substances organiques, t. 9, p. 79.

PETIT. — Sur la décoloration de l'iodure d'amidon, t. 12, p. 81.

REINIGE. — Dosage de l'iode, t. 12, p. 376.

WEITZ et DOSSIOS. — Dosage de l'iode en dissolution dans l'iodure de potassium, t. 11, p. 94.

Paris. — Typ. Ch. Marechal, 16, passage des Petites-Écuries.

